

PAT-NO: JP411058973A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11058973 A

TITLE: OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM AND
METHOD FOR RECORDING INFORMATION

PUBN-DATE: March 2, 1999

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
WARIISHI, KOJI

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME FUJI PHOTO FILM CO LTD COUNTRY
N/A

APPL-NO: JP09238962

APPL-DATE: August 20, 1997

INT-CL (IPC): B41M005/26, G11B007/00 , G11B007/24 , G11B007/24

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To be able to cope sufficiently with high speed recording and reproduction by installing a recording layer containing a specified coloring matter and another coloring matter and others on a substrate.

SOLUTION: A recording layer contains a cyanine coloring matter of formula I, a coloring matter of formula II, and others. In the formula I, Z<SP>1</SP> and Z<SP>2</SP> independently represent atomic groups necessary for the formation of a five- or six-membered nitrogen-containing heterocycle; R<SP>1</SP> and R<SP>2</SP> independently represent alkyl groups; L<SP>1</SP>-L<SP>5</SP> independently represent a substitutable methine group; n1, n2, p, and

q each
 independently represent 0 or 1; M1 represents a charge neutralizing
 counter
 ion; M1 represents 0 or greater numerals, and in the formula II,
 A<SP>1</SP>,
 A<SP>2</SP>, B<SP>1</SP>, and B<SP>2</SP> each independently
 represent
 substituents; X<SP>1</SP> represents =O, =NR or =C(CN); X<SP>2</SP>
 represents
 -O, -NR, or -C(CN)<SB>2</SB>, wherein R is a substituent;
 L<SP>6</SP>-L<SP>10</SP> each independently represent a substitutable
 methine
 group; M<SP>kt</SP> represents a proton or an onium ion; n3 and n4
 each
 independently represent 0 or 1; x and y each independently represent
 0 or 1;
 and K represents an integer of 1-10. These are suitable for high
 speed
 recording.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-58973

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

B 4 1 M 5/26

B 4 1 M 5/26

Y

G 1 1 B 7/00

G 1 1 B 7/00

K

7/24

5 1 6

7/24

5 1 6

5 6 1

5 6 1 N

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 51 頁)

(21) 出願番号

特願平9-238962

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月20日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 舘石 幸司

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 柳川 泰男

(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体及び情報の記録方法

(57) 【要約】

【課題】 高速記録再生にも充分対応できる光情報記録媒体を提供する。

【解決手段】 基板上に、シアニン色素と、プロトン又はオニウムイオン（好ましくは正電荷を持ったオニウム原子に水素原子が結合していないオニウムイオン）をカチオンとして持つオキソノール系色素とを含む記録層が設けられてなる光情報記録媒体。

1

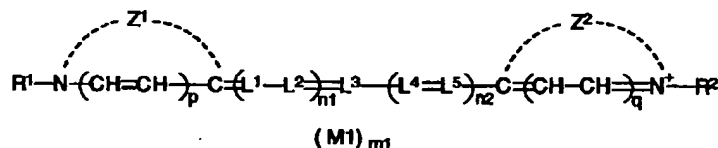
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、下記一般式(I)で表される色素と、下記一般式(II-1)で表される色素及び/又*
一般式(I)

*は下記一般式(II-2)で表される色素とを含む記録層が設けられてなる光情報記録媒体。

【化1】

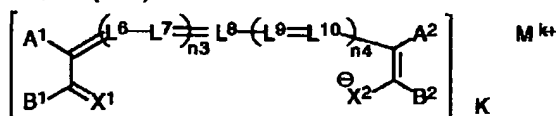


【式中、Z¹ 及び Z² は各々独立に、5員または6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表し、R¹ および R² は各々独立にアルキル基を表し、L¹、L²、L³、L⁴ 及び L⁵ は各々独立に置換されていてもよいメチン基を表し、n₁ 及び n₂ は各々独立に0又は※

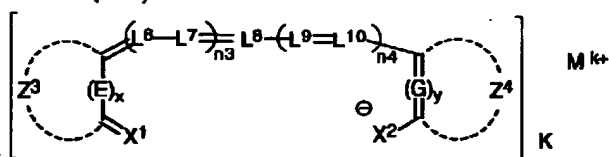
10※1を表し、pおよびqは各々独立に0または1を表し、M1は電荷中和対イオンを表し、そしてm1は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。】

【化2】

一般式(II-1)



一般式(II-2)

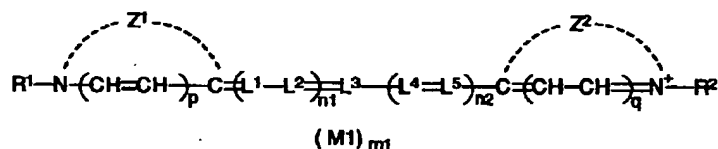


【式中、A¹、A²、B¹ 及び B² は各々独立に置換基を表し、Z³ 及び Z⁴ は各々独立に、炭素環もしくは複素環を形成するために必要な原子団を表し、EおよびGは各々独立に、共役二重結合鎖を完成するために必要な原子団を表し、X¹ は、=O、=NR又は=C(CN)₂を表し、X² は、-O、-NR又は-C(CN)₂を表し(但し、Rは置換基を表す)、L⁶、L⁷、L⁸、L⁹ 及び L¹⁰ は各々独立に、置換されていてもよいメチン基を表し、M^{k+} は、プロトン又はオニウムイオンを表し、n₃ 及び n₄ は各々独立に0、1または2を表す★

★し、x及びyは各々独立に0又は1を表し、そしてkは1~10の整数を表す。】

【請求項2】 基板上に、レーザ光により情報の記録が可能な記録層が設けられてなるヒートモード型の光情報記録媒体において、該記録層が、下記一般式(I)で表される色素と、下記一般式(II-1)で表される色素及び/又は下記一般式(II-2)で表される色素とを含むことを特徴とする光情報記録媒体。

【化3】



【式中、Z¹ 及び Z² は各々独立に、5員または6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表し、R¹ および R² は各々独立にアルキル基を表し、L¹、L²、L³、L⁴ 及び L⁵ は各々独立に置換されていてもよいメチン基を表し、n₁ 及び n₂ は各々独立に0又は☆

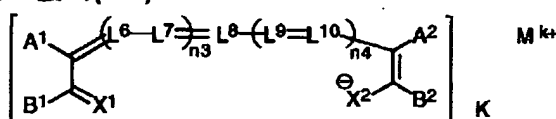
☆1を表し、pおよびqは各々独立に0または1を表し、M1は電荷中和対イオンを表し、そしてm1は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。】

【化4】

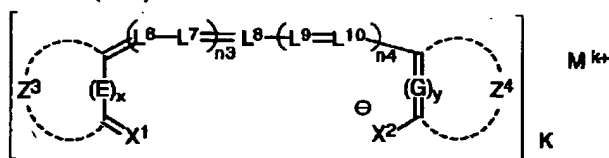
3

4

一般式(II-1)



一般式(II-2)



〔式中、 A^1 、 A^2 、 B^1 及び B^2 は各々独立に置換基を表し、 Z^3 及び Z^4 は各々独立に、炭素環もしくは複素環を形成するために必要な原子団を表し、 E および G は各々独立に、共役二重結合鎖を完成するために必要な原子団を表し、 X^1 は、 $=\text{O}$ 、 $=\text{NR}$ または $=\text{C}(\text{CN})_2$ を表し、 X^2 は、 $-\text{O}$ 、 $-\text{NR}$ 又は $-\text{C}(\text{CN})_2$ を表し(但し、 R は置換基を表す)、 L^6 、 L^7 、 L^8 、 L^9 及び L^{10} は各々独立に、置換されていてもよいメチン基を表し、 M^{k+} は、プロトン又はオニウムイオンを表し、 n_3 及び n_4 は各々独立に0、1または2を表し、 x 及び y は各々独立に0又は1を表し、そして k は1~10の整数を表す。〕

【請求項3】 上記一般式(I)で表される色素と、上記一般式(II-1)で表される色素及び/又は上記一般式(II-2)で表される色素との混合比率が、一般式(I)で表される色素1重量部に対して一般式(II-1)で表される色素及び/又は一般式(II-2)で表される色素が0.01~100重量部である請求項1又は2に記載の光情報記録媒体。

【請求項4】 トラックピッチが1.4~1.6 μm のブレイクが形成された、厚さが1.2mmで直径が120mmの円盤状透明基板上に記録層が設けられている請求項1~3のいずれかの項に記載の光情報記録媒体。

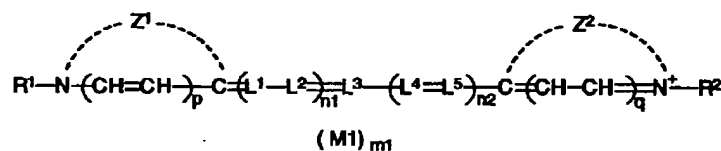
*【請求項5】 記録層上に、更に光反射層及び保護層がこの順で設けられている請求項1~4のいずれかの項に記載の光情報記録媒体。

【請求項6】 トラックピッチが0.6~0.9 μm のブレイクが形成された、厚さが0.6 \pm 0.1mmの円盤状透明基板上に記録層が設けられている請求項1~3のいずれかの項に記載の光情報記録媒体。

20 【請求項7】 トラックピッチが0.6~0.9 μm のブレイクが形成された、厚さが0.6 \pm 0.1mmの円盤状透明基板の該ブレイクが設けられている側の表面に、下記一般式(I)で表される色素と、下記一般式(II-1)で表される色素及び/又は一般式(II-2)で表される色素とを含む記録層がそれぞれ設けられてなる二枚の積層体をそれぞれの記録層が内側となるように、あるいはトラックピッチが0.6~0.9 μm のブレイクが形成された、厚さが0.6 \pm 0.1mmの円盤状透明基板の該ブレイクが設けられている側の表面に、下記一般式(I)で表される色素と、下記一般式(II-1)で表される色素及び/又は一般式(II-2)で表される色素とを含む記録層が設けられてなる積層体と、該積層体の基板と略同じ直径の円盤状透明基板とを記録層が内側となるように、接合してなる光情報記録媒体。

* 【化5】

一般式(I)



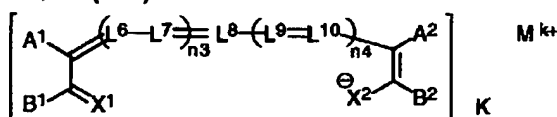
〔式中、 Z^1 及び Z^2 は各々独立に、5員または6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表し、 R^1 および R^2 は各々独立にアルキル基を表し、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 及び L^5 は各々独立に置換されていてもよいメチン基を表し、 n_1 及び n_2 は各々独立に0又は※

※1を表し、 p および q は各々独立に0または1を表し、 M1 は電荷中和対イオンを表し、そして m は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。〕

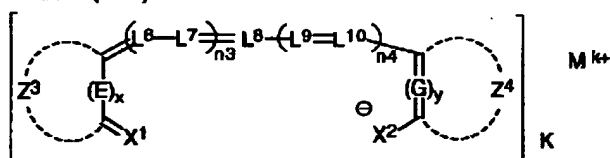
【化6】

5

一般式(II-1)



一般式(II-2)



〔式中、 A^1 、 A^2 、 B^1 及び B^2 は各々独立に置換基を表し、 Z^3 及び Z^4 は各々独立に、炭素環もしくは複素環を形成するために必要な原子団を表し、 E および G は各々独立に、共役二重結合鎖を完成するために必要な原子団を表し、 X^1 は、 $=\text{O}$ 、 $=\text{NR}$ または $=\text{C}(\text{CN})_2$ を表し、 X^2 は、 $-\text{O}$ 、 $-\text{NR}$ 又は $-\text{C}(\text{CN})_2$ を表し(但し、 R は置換基を表す)、 L^6 、 L^7 、 L^8 、 L^9 及び L^{10} は各々独立に、置換されていてもよいメチン基を表し、 M^{k+} は、プロトン又はオニウムイオンを表し、 n_3 及び n_4 は各々独立に0、1または2を表し、 x 及び y は各々独立に0又は1を表し、そして k は1~10の整数を表す。〕

【請求項8】記録層上に更に光反射層及び保護層がこの順で設けられている請求項7に記載の光情報記録媒体。

【請求項9】請求項1~5のいずれかの項に記載の光情報記録媒体に、波長が750~850nmのレーザ光を照射して情報を記録する方法。

【請求項10】請求項1、2、3、6、7および8のうちのいずれかの項に記載の光情報記録媒体に、波長が600~700nmのレーザ光を照射して情報を記録する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光情報記録媒体に関し、特に、高エネルギー密度のレーザ光を用いて情報の書き込みが可能な光情報記録媒体及び情報の記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、レーザ光により一回限りの情報の記録が可能な光情報記録媒体(ライトワンス型の光ディスク、所謂CD-R型の光ディスク)が知られている。このタイプの光ディスクの代表的な構造は、透明な円盤状基板上に有機色素からなる記録層、金などの金属からなる反射層、更に樹脂製の保護層をこの順に積層したものである。そしてこの光ディスクへの情報の記録は、近赤外域のレーザ光(通常は780nm付近の波長のレーザ光)を照射して記録層を局所的に発熱変形させて、ビットを形成させることにより行われる。一方情報*

6

*の読み取り(再生)は通常、記録用のレーザ光と同じ波長のレーザ光を照射して、記録層が発熱変形された部位(記録部分)と変形されない部位(未記録部分)との反射率の違いを検出することにより行われている。

【0003】近年、パーソナルコンピュータなどの普及に伴って記録密度のより高い光情報記録媒体が求められている。記録密度を高めるには、照射されるレーザ光の光径を小さく絞ることが有効であり、また波長が短いレーザ光ほど光径を小さく絞ることができるため、高密度化に有利であることが理論的に知られている。従って、従来から一般的に用いられている780nmより短波長のレーザ光を用いて記録再生を行うための光ディスクの開発が進められており、例えば、追記型デジタル・ビデオ・ディスク(所謂DVD-R)と称される光ディスクが提案されている。この光ディスクは、直径が120mmあるいは直径が80mmの透明な円盤状基板上に、色素からなる記録層、そして通常は記録層の上に更に光反射層および保護層を設けてなるディスクを二枚、あるいは該ディスクと略同じ寸法の円盤状保護基板とをそれぞれ記録層を内側にして接着剤で貼り合わせた構造となるように製造されている。そしてDVD-Rは、可視レーザ光(通常は600nm~700nmの範囲の波長のレーザ光)を照射することにより、記録及び再生が行われ、CD-R型の光ディスクより高密度の記録が可能であるとされている。

【0004】従来から、CD-R型の光ディスクにおいては、その記録層に含有する色素化合物として、シアニン色素が用いられている。このような色素の例は、特開昭64-40382号公報、あるいは「機能性色素の最新応用技術」(シー・エム・シー、1996年4月発行、第3章の6)に記載されている色素がある。

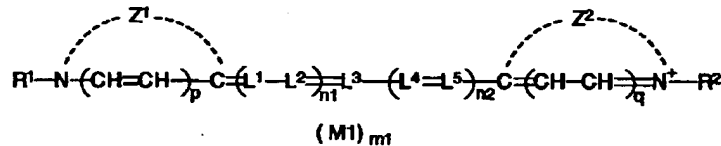
【0005】

【発明が解決しようとする課題】近年、情報処理量の増大に伴って、情報を高速度で記録再生が可能な光情報記録媒体の開発が望まれている。情報を高速度で記録するためには、4倍速、6倍速、更に12倍速などと、記録時の線速度を上げることが必要になるが、このように線速度を上げていくと、これまで知られているCD-RやDVD-Rで使用されている、あるいは使用が提案されて

いる色素を用いた場合には、記録信号の品質が低下し（例えば、記録感度が充分でないためや信号の誤りなどで記録信号の形状に忠実なビットの形成が困難になり）、安定な記録特性が得られにくくなるなどの問題が生じる。従って、本発明の主な目的は、高速記録、再生にも充分対応できる光情報記録媒体及び情報の記録方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者の研究により、下記のように一般式（I）で示される色素と、一般式（II-1）で示される色素及び／又は一般式（II-2）*
一般式(I)



【0009】[式中、Z¹及びZ²は各々独立に、5員または6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表し、R¹およびR²は各々独立にアルキル基を表し、L¹、L²、L³、L⁴及びL⁵は各々独立に置換されていてもよいメチン基を表し、n₁及びn₂は各々独立に0又は1を表し、pおよびqは各々独立に0また※

*で示される色素とを組み合わせる用いることにより、CD-RやDVD-Rの追記型のいずれにおいても高速記録再生に適した光情報記録媒体を製造できることが見出された。

【0007】本発明は、基板上に、下記一般式（I）で表される色素と、下記一般式（II-1）で表される色素及び／又は一般式（II-2）で表される色素を含む記録層が設けられてなる光情報記録媒体にある。

【0008】

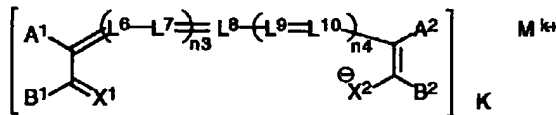
【化7】

※は1を表し、M₁は電荷中和対イオンを表し、そしてmは分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数

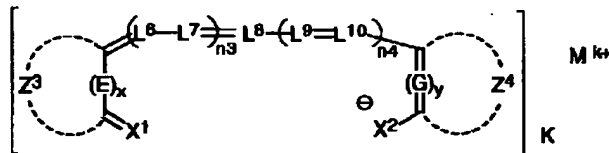
【0010】

【化8】

一般式(II-1)



一般式(II-2)



【0011】[式中、A¹、A²、B¹及びB²は各々独立に置換基を表し、Z³及びZ⁴は各々独立に、炭素環もしくは複素環を形成するために必要な原子団を表し、EおよびGは各々独立に、共役二重結合鎖を完成するために必要な原子団を表し、X¹は、=O、=NRまたは=C(CN)₂を表し、X²は、-O、-NR又は-C(CN)₂を表し（但し、Rは置換基を表す）、L⁶、L⁷、L⁸、L⁹及びL¹⁰は各々独立に、置換されていてもよいメチン基を表し、M^{k+}は、プロトン又はオニウムイオンを表し、n₃及びn₄は各々独立に0、1または2を表し、x及びyは各々独立に0又は1を表し、そしてkは1～10の整数を表す。]

【0012】また本発明は、基板上に、レーザ光により情報の記録が可能な記録層が設けられてなるヒートモード型の光情報記録媒体において、該記録層が、前記一般式（I）で表される色素と、前記一般式（II-1）で表★50

される色素及び／又は一般式（II-2）で表される色素を含むことを特徴とする光情報記録媒体にもある。

【0013】更に本発明は、トラックピッチが0.6～0.9μmのアレグループが形成された、厚さが0.6±0.1mmの円盤状透明基板の該アレグループが設けられている側の表面に、前記一般式（I）で表される色素と、前記一般式（II-1）で表される色素及び／又は一般式（II-2）で表される色素を含む記録層が設けられてなる二枚の積層体をそれぞれの記録層が内側となるように、あるいはトラックピッチが0.6～0.9μmのアレグループが形成された、厚さが0.6±0.1mmの円盤状透明基板の該アレグループが設けられている側の表面に、前記一般式（I）で表される色素と前記一般式（II-1）で表される色素及び／又は一般式（II-2）で表される色素を含む記録層が設けられてなる積層体と、該積層体の基板と略同じ直径の円盤状透明基

板とを記録層が内側となるように、接合してなる光情報記録媒体にもある。

【0014】更にまた本発明は、上記構成の光情報記録媒体に、波長が750～850nmのレーザ光、あるいは波長が600～700nmのレーザ光を照射して情報を記録する方法にもある。

【0015】本発明は、以下の態様であることが好ましい。

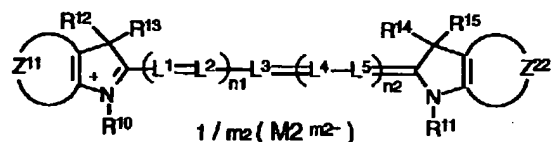
(1) 前記一般式(I)で表される色素と、前記一般式(II-1)で表される色素及び／又は一般式(II-2)で表される色素との混合比率が、前記一般式(I)で表される色素1重量部に対して前記一般式(II-1)で表される色素及び／又は一般式(II-2)で表される色素が0.01～100重量部(更に好ましくは、0.1～10重量部)である。

(2) 一般式(I)で表される色素が、下記一般式(I-A)で表される。

【0016】

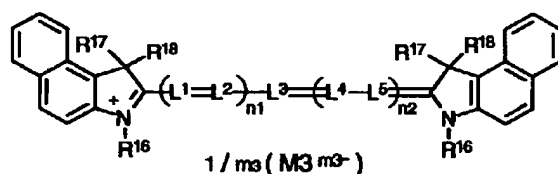
【化9】

一般式(I-A)



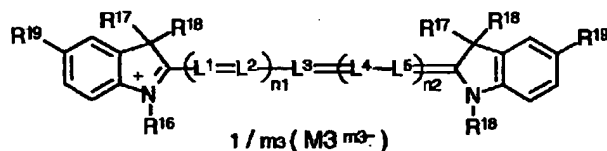
20

一般式(I-A-1)



【0019】【式中、R16は、一般式(I-A)におけるR10と、R17とR18はそれぞれ一般式(I-A)におけるR12、R13と、L1、L2、L3、L4及びL5はそれぞれ一般式(I-A)におけるL1、L2、L3、L4及びL5と、M3は一般式(I-A)におけるM2と、m3は一般式(I-A)におけるm2と、そしてn※

一般式(I-A-2)



【0021】【式中、R19は、水素原子、塩素原子、フッ素原子、メチル、メトキシ、エトキシ又はスルファモイル基であり、R16は、一般式(I-A)におけるR10と、R17とR18はそれぞれ一般式(I-A)におけるR12、R13と、L1、L2、L3、L4及びL5はそれぞれ一般式(I-A)におけるL1、L2、L3、L4及★50

*【0017】【式中、Z11及びZ22は、各々独立に、置換基を有しても良い、ベンゼン環又はナフタレン環を形成するのに必要な原子団を表し、R10、R11、R12、R13、R14及びR15は各々独立に炭素数1～8のアルキル基を表し、L1、L2、L3、L4及びL5は、各々独立に、置換されていてもよいメチン基を表し(好ましくは、L2、L3及びL4が、各々独立に、無置換のメチン基、又は炭素数1～8のアルキル基、炭素数7～10のアラルキル基、炭素数6～10のアリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子又は炭素数1～8のカルバモイル基で置換されたメチン基である、これらは可能な場合は、さらに置換基を有していてもよい。)、M2m2-は陰イオンを表し、m2は1又は2を表し、そしてn1及びn2は各々独立に0又は1を表す。]

(3) 一般式(I-A)で表される色素が、下記の一般式(I-A-1)で表されるシアニン色素である。

【0018】

【化10】

※1およびn2はそれぞれ一般式(I-A)におけるn1と、それぞれ同義である。]

(4) 一般式(I-A)で表される色素が、下記の一般式(I-A-2)で表されるシアニン色素である。

【0020】

【化11】

★L5と、M3は一般式(I-A)におけるM2と、m3は一般式(I-A)におけるm2と、そしてn1及びn2はそれぞれ一般式(I-A)におけるn1と、それぞれ同義である。]

【0022】(5) 一般式(II-1)又は(II-2)において、kが1～4である。

11

(6) 一般式 (II-1) 又は (II-2) において、k が 2 である。

(7) 一般式 (II-1) 又は (II-2) において、n₃ 及び n₄ が共に 1 であるか、あるいは n₃ が 0 で n₄ が 1 又は 2、又は n₃ が 1 又は 2 で n₄ が 0 である。

(8) 一般式 (II-1) 又は (II-2) において、X¹ が、=O であり、X² が、-O である。

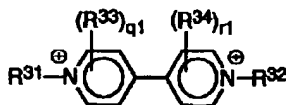
(9) 一般式 (II-1) 又は (II-2) において、Z³ 及び Z⁴ が形成する炭素環もしくは複素環が各々独立に、ピラゾロン、チオバルビツール酸、バルビツール酸、インダンジオン、又はヒドロキシフェナレンオンである。

(10) 一般式 (II-1) 又は (II-2) において、M^{h+} で表されるオニウムイオンが下記一般式 (III) で表される。

【0023】

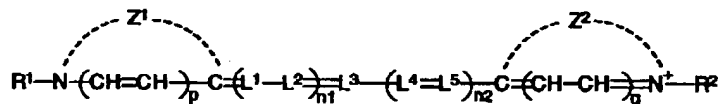
【化12】

一般式(III)



【0024】〔式中、R³¹及びR³²は各々独立にアルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基を表し、R³³及びR³⁴は各々独立に置換基を表し、但し、R³¹とR³²、R³¹とR³³、R³²とR³⁴又はR³³とR³⁴は各々互いに連結して環を形成しても良く、q₁及びr₁は各々独立に0～4の整数を表し、そしてq₁とr₁の双方が2以上の場合には、複数のR³³及び複数のR³⁴は各々

一般式(I)

(M1)_{m1}

【0030】上記式 (I) において、Z¹ 及び Z² は各々独立に、5員または6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。p および q はそれぞれ独立に 0 または 1 を表す。p および q は、共に 0 であることが好ましい。上記 Z¹ 又は Z² によって形成される核としては、3, 3-ジアルキルインドレニン核、3, 3-ジアルキルベンゾインドレニン核、チアゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、チアゾリン核、オキサゾール核、ベンゾオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、オキサゾリン核、セレナゾール核、ベンゾセレナゾール核、ナフトセレナゾール核、セレナゾリン核、テルラゾール核、ベンゾテルラゾール核、ナフトテルラゾール核、テルラゾリン核、イミダゾール核、ベンゾイミダゾール核、ナフトイミダゾール核、ピリジン核、キノリン核、イソキノリン核、イミダゾ〔4, 5-b〕キ※50

12

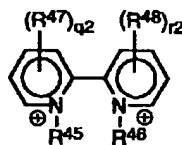
※々互いに同じであっても異なってもよい。]

【0025】(11) 一般式 (II-1) 又は (II-2) において、M^{h+} で表されるオニウムイオンが下記一般式 (IV) で表される。

【0026】

【化13】

一般式(IV)



【0027】〔式中、R⁴⁵及びR⁴⁶は各々独立にアルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基を表し、R⁴⁷及びR⁴⁸は各々独立に置換基を表し、但し、R⁴⁵とR⁴⁶、R⁴⁵とR⁴⁷、R⁴⁶とR⁴⁸又はR⁴⁷とR⁴⁸は各々互いに連結して環を形成しても良く、q₂及びr₂は各々独立に0～4の整数を表し、そしてq₂とr₂の双方が2以上の場合には、複数のR⁴⁷及び複数のR⁴⁸は各々互いに同じであっても異なってもよい。]

【0028】

【発明の実施の形態】本発明の光情報記録媒体は、記録層が、一般式 (I) で表される色素と、後述する一般式 (II-1) で表される色素及び／又は一般式 (II-2) で表される色素を含むことを特徴とする。まず、一般式 (I) で表される色素 (シアニン色素) について説明する。

【0029】

【化14】

※ノキザリン核、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テトラゾール核、及びピリミジン核を挙げることができる。ここで挙げられた5員または6員の含窒素複素環は、可能な場合は、置換基 (置換原子であってもよい) を有していても良い。

【0031】上記置換基としては、例えば、ハロゲン原子又は、炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子及び水素原子で構成される置換基を挙げることができる。具体的には、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルコキシスルホ

ニルアミノ基、ウレイド基、チオウレイド基、アシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、スルファモイル基、カルボキシ基（塩を含む）、及びスルホ基（塩を含む）を挙げることができる。これらは更にこれらの置換基で置換されていてもよい。

【0032】上記置換基の例を更に詳しく説明する。ハロゲン原子としては例えば、フッ素原子、塩素原子、及び臭素原子を挙げることができる。アルキル基は、炭素数1~18（好ましくは炭素数1~8）の直鎖、分岐鎖または環状の置換基を有していてもよいアルキル基であり、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ペンチル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、ヘキシル、オクチル、ベンジル及びフェネチルを挙げることができる。アルケニル基は、炭素数2~18（好ましくは炭素数2~8）の直鎖、分岐鎖または環状のアルケニル基であり、例えば、ビニル、アリル、1-アロペニル、2-ペンテニル、1, 3-ブタジエニル、及び2-オクテニルを挙げることができる。

【0033】アラルキル基は、炭素数7~10のアラルキル基であり、例えば、ベンジルを挙げることができる。アリール基は、炭素数6~10の置換基を有していてもよいアリール基であり、例えば、フェニル、ナフチル、4-カルボキシフェニル、3-カルボキシフェニル、3, 5-ジカルボキシフェニル、4-メタンスルホンアミドフェニル及び4-ブタンスルホンアミドフェニルを挙げることができる。ヘテロ環基は、炭素原子、窒素原子、酸素原子、あるいは硫黄原子から構成される5~6員環の飽和または不飽和のヘテロ環基であり、環を構成するヘテロ原子の数及び元素の種類は1つでも複数であってもよく、例えば、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、5-カルボキシベンゾオキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、ピリジン環、スルホラン環、フラン環、チオフェン環、ピラゾール環、ピロール環、クロマン環及びクマリン環を挙げることができる。

【0034】アルコキシ基は、炭素数1~18（好ましくは炭素数1~8）のアルコキシ基であり、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、及びブトキシを挙げることができる。アリールオキシ基は、炭素数6~10の置換基を有していてもよいアリールオキシ基であり、例えば、フェノキシ、及びp-メトキシフェノキシを挙げることができる。アルキルチオ基は、炭素数1~18（好ましくは炭素数1~8）のアルキルチオ基であり、例えば、メチルチオ及びエチルチオを挙げることができる。アリールチオ基は、炭素数6~10のアリールチオ基であり、例えば、フェニルチオを挙げることができる。アシルオキシ基は、炭素数1~18（好ましくは炭素数1~8）のアシルオキシ基であり、例えば、アセトキシ、プロパノイルオキシ、ペンタノイルオキシ、及び

オクタノイルオキシを挙げることができる。

【0035】アルキルアミノ基は、炭素数1~18（好ましくは炭素数1~8）のアルキルアミノ基であり、例えば、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジブチルアミノ及びオクチルアミノを挙げることができる。アミド基は、炭素数1~18（好ましくは、炭素数1~8）のアミド基であり、例えば、アセトアミド、プロパノイルアミノ、ペンタノイルアミノ、オクタノイルアミノ、オクタノイルメチルアミノ、及びベンズアミドを挙げることができる。スルホンアミド基は、炭素数1~18（好ましくは炭素数1~8）のスルホンアミド基であり、例えば、メタンスルホンアミド、エタンスルホンアミド、プロパンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、およびベンゼンスルホンアミドを挙げることができる。アルコキシカルボニルアミノ基は、炭素数1~18（好ましくは炭素数1~8）のアルコキシカルボニルアミノ基であり、例えば、メトキシカルボニルアミノ及びエトキシカルボニルアミノを挙げることができる。アルコキシスルホニルアミノ基は、炭素数1~18（好ましくは炭素数1~8）のアルコキシスルホニルアミノ基であり、例えば、メトキシスルホニルアミノ及びエトキシスルホニルアミノを挙げることができる。

【0036】スルファモイルアミノ基は、炭素数1~18（好ましくは炭素数1~8）の置換基を有していてもよいスルファモイルアミノ基で例えば、メチルスルファモイルアミノ、ジメチルスルファモイルアミノ、エチルスルファモイルアミノ、プロピルスルファモイルアミノ、及びオクチルスルファモイルアミノを挙げることができる。ウレイド基は、炭素数1~18（好ましくは炭素数1~8）の置換基を有していてもよいウレイド基であり、例えば、ウレイド、メチルウレイド、N, N-ジメチルウレイド、オクチルウレイドを挙げることができる。チオウレイド基は、炭素数1~18（好ましくは炭素数1~8）の置換基を有していてもよいチオウレイド基であり、例えば、チオウレイド、メチルチオウレイド、N, N-ジメチルチオウレイド、オクチルチオウレイドを挙げることができる。アシル基は、炭素数1~18（好ましくは炭素数1~8）のアシル基であり、例えばアセチル、プロパノイル及びベンゾイルを挙げることができる。アルコキシカルボニル基は、炭素数1~18（好ましくは炭素数1~8）のアルコキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、及びオクチルオキシカルボニルを挙げることができる。

【0037】カルバモイル基は、炭素数1~18（好ましくは炭素数1~8）の置換基を有していてもよいカルバモイル基であり、例えば、カルバモイル、N, N-ジメチルカルバモイル、及びN-エチルカルバモイルを挙げることができる。スルホニル基は、炭素数1~18（好ましくは炭素数1~8）のアルキル又はアリールス

ルホニル基であり、例えば、メタンスルホニル、エタンスルホニル、及びベンゼンスルホニルを挙げることができる。スルフィニル基は、炭素数1~18（好ましくは炭素数1~8）のアルキルスルフィニル基であり、例えば、メタンスルフィニル、エタンスルフィニル、及びオクタンスルフィニルを挙げることができる。スルファモイル基は、炭素数1~18（好ましくは炭素数1~8）の置換基を有していても良いスルファモイル基であり、例えば、スルファモイル、ジメチルスルファモイル、エチルスルファモイル、ブチルスルファモイル、オクチルスルファモイル、及びフェニルスルファモイルを挙げることができる。

【0038】 Z^1 および Z^2 は、各々独立に、置換または無置換の3, 3-ジアルキルインドレニン核、又は3, 3-ジアルキルベンゾインドレニン核であることが好ましい。更に好ましくは、 Z^1 および Z^2 が共に、置換または無置換の3, 3-ジアルキルインドレニン核、又は3, 3-ジアルキルベンゾインドレニン核である。

【0039】 R^1 及び R^2 は各々独立にアルキル基を表す。 R^1 又は R^2 で表されるアルキル基は、炭素数1~18（好ましくは炭素数1~8）の置換または無置換の直鎖、分岐鎖または環状のアルキル基であり、その置換基としては、含窒素複素環の置換基として挙げたものに同義であり、またその好ましい範囲も同一である。好ましくは、無置換のアルキル基、あるいはアリール基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基又はスルホ基で置換されたアルキル基である。これらの例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、2-エチルヘキシル、オクチル、ベンジル、2-フェニルエチル、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、2-カルボキシエチル、3-カルボキシプロピル、4-カルボキシブチル、カルボキシメチル、2-メトキシエチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル、2-スルホエチル、3-スルホプロピル、3-スルホブチル、4-スルホブチル、2-(3-スルホプロポキシ)エチル、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル、3-スルホプロポキシエトキシエチル、2-アセトキシエチル、カルボメトキシメチル、及び2-メタンスルホニルアミノエチルを挙げることができる。

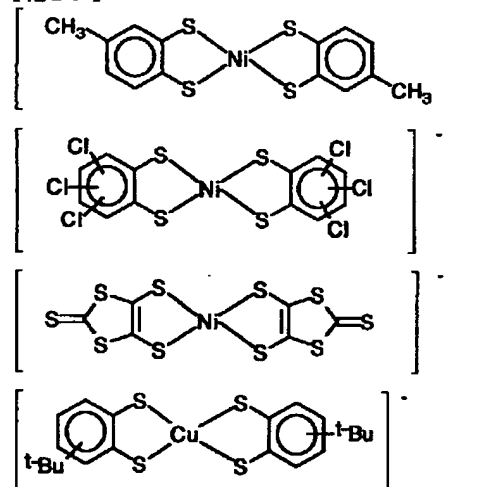
【0040】 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 及び L^5 で表されるメチン基は、各々独立に無置換または置換メチン基であり、その置換基の詳細としては、含窒素複素環の置換基として説明したものに同義であり、その好ましい範囲も同一である。また、置換基を有する場合には、置換基同士が連結して5~7員環を形成してもよく、あるいは助色団と環を形成することもできる。ここで5~7員環としては、例えばシクロペンテン環、1-ジメチルアミノシクロペンテン環、1-ジフェニルアミノシクロペン

テン環、シクロヘキセン環、1-クロロシクロヘキセン環、イソホロン環、1-モルホリノシクロペンテン環、及びシクロヘプテン環を挙げることができる。 $n1$ 及び $n2$ は、各々独立に、0又は1を表す。

【0041】 $M1$ は電荷均衡対イオンを表す。 $M1$ は陽イオンでも陰イオンでも良い。陽イオンとしては、例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンなどのアルカリ金属イオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、ビリジニウムイオンなどの有機イオンが挙げられる。陰イオンは無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、ハロゲン陰イオン（例えば、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンなど）、スルホネートイオン（例えば、メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、メチル硫酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、p-クロロベンゼンスルホン酸イオン、1, 3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1, 5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2, 6-ナフタレンジスルホン酸イオンなど）、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、下記式で示される金属錯体イオン：

【0042】

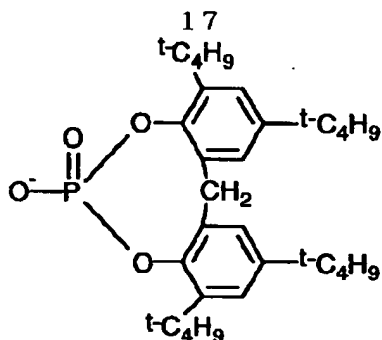
【化15】



【0043】および、リン酸イオン（例えば、ヘキサフルオロリン酸イオン、下記式で示されるリン酸イオン：

【0044】

【化16】



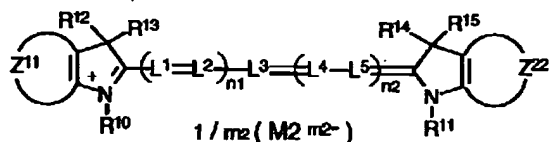
【0045】を挙げることができる。陰イオンは一価又は二価であることが好ましい。m1は電荷を均衡させるのに必要な数(0以上、好ましくは0~4の数)を表し、分子内で塩を形成する場合には0である。一般式(1)で表される色素は、任意の炭素原子上で2種が結合して、ビス型構造を形成してもよい。

【0046】一般式(1)で表されるシアニン色素は、下記一般式(I-A)で表されるシアニン色素であることが好ましい。

【0047】

【化17】

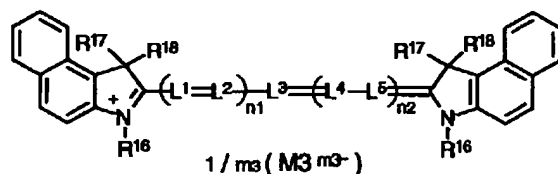
一般式(I-A)



【0048】式中、Z¹¹及びZ²²は、各々独立に、置換基を有してもよい、ベンゼン環またはナフタレン環を形成するために必要な原子団を表す。R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴及びR¹⁵は、各々独立に炭素数1~8のアルキル基を表す。L¹、L²、L³、L⁴及びL⁵は、各々独立に無置換または置換メチン基を表す(好ましくは、L²、L³及びL⁴が、各々独立に、無置換のメチン基、又は炭素数1~8のアルキル基、炭素数7~10のアラルキル基、炭素数6~10のアリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子又は炭素数1~8のカルバモイル基で置換されたメチン基である、これらは可能な場合は、さらに置換基を有していてもよい)。M²^{m2-}は、陰イオンを表し、m2は1又は2を表す。そしてn1及びn2は各々独立に0又は1を表す。

【0049】一般式(I-A)で表されるシアニン色素*

一般式(I-A-1)

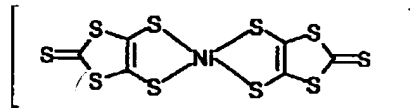


【0054】式中、R¹⁶は、一般式(I-A)における※50※R¹⁰と、R¹⁷とR¹⁸はそれぞれ一般式(I-A)におけ

*は、以下の場合であることが好ましい。Z¹¹及びZ²²は、各々独立に、無置換のベンゼン環あるいはナフタレン環を形成するために必要な原子団、または、塩素原子、フッ素原子、メチル、メトキシ、エトキシ、及びスルファモイル基から選ばれる1又は2個の基で置換されたベンゼン環を形成するために必要な原子団であり、R¹⁰及びR¹¹は各々独立に、無置換のアルキル基、またはフッ素原子もしくはアルコキシ基で置換された炭素数1~6のアルキル基であり、R¹²、R¹³、R¹⁴及びR¹⁵は各々独立に、炭素数1~6の無置換のアルキル基であり、n1及びn2が共に1の時のL³、n1が1でn2が0の時のL²、及びn1が0でn2が1の時のL⁴は、各々独立に、無置換のメチン基、または置換基を有してもよい、炭素数1~6のアルキル基、フェニル、ピリジル、ピリミジル、ベンゾオキサゾール、又はハロゲン原子で置換されたメチン基であり、M2は過塩素酸イオン、ナフタレン-1, 5-ジスルホン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、又は下記式で示される金属錯体イオン:

20 【0050】

【化18】



【0051】である。一般式(I-A)において、その最も好ましい組み合わせは、R¹⁰及びR¹¹は各々独立に、無置換のアルキル基(好ましくは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、及びブチル)であり、R¹²、R¹³、R¹⁴及びR¹⁵は各々独立に、メチル、エチルであり、n1及びn2が共に1の時のL³、n1が1でn2が0の時のL²、及びn1が0でn2が1の時のL⁴は、各々独立に、無置換のメチン基、あるいは塩素原子、臭素原子、メチル、又はエチルで置換されたメチン基であり、M2は過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、又はナフタレン-1, 5-ジスルホン酸イオンである。

【0052】一般式(I-A)で表される色素は、下記一般式(I-A-1)又は一般式(I-A-2)で表されるシアニン色素であることが更に好ましい。

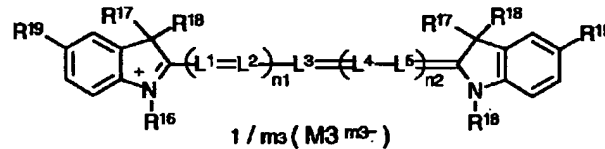
【0053】

【化19】

19

20

る R^{12} と R^{13} と、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 及び L^5 は、それぞれ一般式(I-A)における L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 及び L^5 と、 $M3$ は一般式(I-A)における $M2$ と、 $m3$ は一般式(I-A)における $m2$ と、そして $n1$ 及び $n2$ はそれぞれ一般式(I-A)における $n1$ *
一般式(I-A-2)



*と、それぞれ同義である。またこれらは、その好ましい範囲も同一である。

【0055】

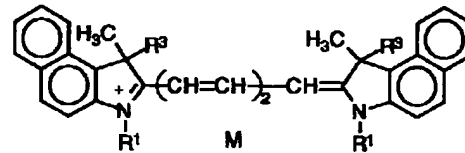
【化20】

【0056】式中、 R^{19} は、水素原子、塩素原子、フッ素原子、メチル、メトキシ、エトキシ又はスルファモイル基であり、また R^{16} は、一般式(I-A)における R^{10} と、 R^{17} と R^{18} はそれぞれ一般式(I-A)における R^{12} と R^{13} と、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 及び L^5 は、それぞれ一般式(I-A)における L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 及び L^5 と、 $M3$ は一般式(I-A)における $M2$ と、 $m3$ は一般式(I-A)における $m2$ と、そして $n1$ 及び $n2$ はそれぞれ一般式(I-A)における $n1$ 20
と、それぞれ同義である。またこれらは、その好ましい範囲も同一である。

※ニン色素の具体的な化合物例を以下に記載する。

【0058】

【化21】



【0059】

【表1】

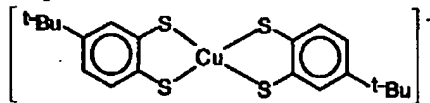
【0057】本発明に係る一般式(I)で表されるシア※

表1

| 色素番号 | R^1 | R^3 | M |
|------|---|-------------------------------|--|
| I-1 | CH ₃ | CH ₃ | C1O ₄ ⁻ |
| I-2 | CH ₃ | C ₂ H ₅ | C1O ₄ ⁻ |
| I-3 | C ₂ H ₅ | CH ₃ | PF ₆ ⁻ |
| I-4 | n-C ₃ H ₇ | CH ₃ | CF ₃ SO ₃ ⁻ |
| I-5 | n-C ₄ H ₉ | CH ₃ | C1O ₄ ⁻ |
| I-6 | CH ₃ | CH ₃ | 1/2 [ナフタレン-1,5-ジ スルホン酸イオン] |
| I-7 | CH ₃ | CH ₃ | BF ₄ ⁻ |
| I-8 | CH ₃ | CH ₃ | バタトルエンスルホン酸イオン |
| I-9 | CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | CH ₃ | C1O ₄ ⁻ |
| I-10 | CH ₂ CHOC ₂ H ₅ | CH ₃ | C1O ₄ ⁻ |
| I-11 | CH ₃ | CH ₃ | 注1) 下記式で示されるイオン |

【0060】注1) :

【化22】



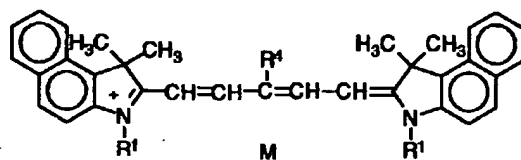
★【0061】

【化23】

★

21

22



【0062】

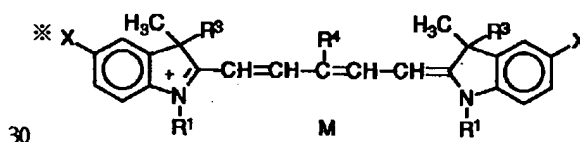
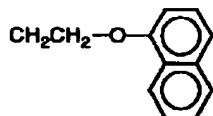
* * 【表2】

表2

| 色素番号 | R ¹ | R ⁴ | M |
|------|---|---------------------|-------------------------------|
| I-12 | CH ₃ | CH ₃ | ClO ₄ ⁻ |
| I-13 | CH ₃ | CH ₃ | 1/2 [ナフタレン-1,5-ジ スルホン酸イオン] |
| I-14 | n-C ₄ H ₉ | CH ₃ | ClO ₄ ⁻ |
| I-15 | CH ₃ | CH ₃ | BF ₄ ⁻ |
| I-16 | CH ₃ | -CH ₂ Ph | ClO ₄ ⁻ |
| I-17 | CH ₃ | Ph | ClO ₄ ⁻ |
| I-18 | CH ₃ | 4-ピリジル | ClO ₄ ⁻ |
| I-19 | CH ₃ | 2-ベンゾオキサゾール | ClO ₄ ⁻ |
| I-20 | CH ₃ | Br | ClO ₄ ⁻ |
| I-21 | CH ₃ | Cl | バタトルエンスルホン酸イオン |
| I-22 | CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅ | H | バタトルエンスルホン酸イオン |
| I-23 | 注2) 下記式 で示される基 | H | バタトルエンスルホン酸イオン |

【0063】注2) :

【化24】



【0065】

【表3】

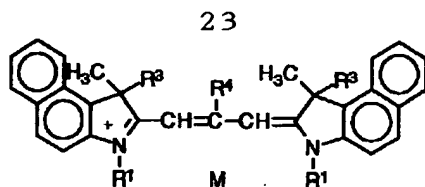
※

表3

| 色素番号 | R ¹ | R ³ | R ⁴ | X | M |
|------|---------------------------------|-------------------------------|-----------------|---------------------------------|-------------------------------|
| I-24 | CH ₃ | CH ₃ | H | H | ClO ₄ ⁻ |
| I-25 | n-C ₃ H ₇ | CH ₃ | H | H | BF ₄ ⁻ |
| I-26 | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | ClO ₄ ⁻ |
| I-27 | CH ₃ | CH ₃ | Ph | H | ClO ₄ ⁻ |
| I-28 | CH ₃ | CH ₃ | H | Cl | ClO ₄ ⁻ |
| I-29 | CH ₃ | CH ₃ | H | OCH ₃ | ClO ₄ ⁻ |
| I-30 | CH ₃ | CH ₃ | H | SO ₂ NH ₂ | ClO ₄ ⁻ |
| I-31 | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | H | I ⁻ |
| I-32 | n-C ₄ H ₉ | C ₂ H ₅ | H | H | BF ₄ ⁻ |
| I-33 | n-C ₄ H ₉ | C ₂ H ₅ | 4-ピリミジル | Cl | ClO ₄ ⁻ |

【0066】

★50★【化26】



* 【0067】
【表4】

24

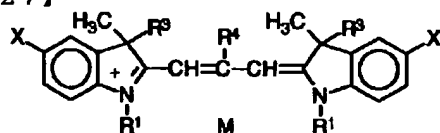
*

表4

| 化合物番号 | R ¹ | R ³ | R ⁴ | M |
|-------|--|-------------------------------|-----------------|--|
| I-34 | CH ₃ | CH ₃ | H | C1O ₄ ⁻ |
| I-35 | CH ₃ | C ₂ H ₅ | H | C1O ₄ ⁻ |
| I-36 | C ₂ H ₅ | CH ₃ | H | PF ₆ ⁻ |
| I-37 | n-C ₃ H ₇ | CH ₃ | H | CF ₃ SO ₃ ⁻ |
| I-38 | n-C ₄ H ₉ | CH ₃ | H | C1O ₄ ⁻ |
| I-39 | CH ₃ | CH ₃ | H 1/2 | [ナフタレン-1,5-ジ スルホン酸イオン] |
| I-40 | CH ₃ | CH ₃ | H | BF ₄ ⁻ |
| I-41 | CH ₃ | CH ₃ | H | バタトルエンスルホン酸イオン |
| I-42 | CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | CH ₃ | H | C1O ₄ ⁻ |
| I-43 | CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅ | CH ₃ | H | C1O ₄ ⁻ |
| I-44 | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | C1O ₄ ⁻ |
| I-45 | CH ₃ | CH ₃ | Cl | C1O ₄ ⁻ |
| I-46 | n-C ₄ H ₉ | CH ₃ | Br | BF ₄ ⁻ |

【0068】

【化27】



30

※ 【0069】

【表5】

※

表5

| 化合物番号 | R ¹ | R ³ | R ⁴ | X | M |
|-------|---|-------------------------------|---------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| I-47 | CH ₃ | CH ₃ | H | H | バタトルエンスル ホン酸イオン |
| I-48 | CH ₃ | C ₂ H ₅ | H | H | C1O ₄ ⁻ |
| I-49 | n-C ₃ H ₇ | CH ₃ | CH ₃ | H | C1O ₄ ⁻ |
| I-50 | C ₂ H ₅ | CH ₃ | -CH ₂ Ph | H | C1O ₄ ⁻ |
| I-51 | n-C ₃ H ₇ | CH ₃ | H | H | BF ₄ ⁻ |
| I-52 | n-C ₄ H ₉ | CH ₃ | H | Cl | C1O ₄ ⁻ |
| I-53 | n-C ₃ H ₇ | CH ₃ | H | OCH ₃ | C1O ₄ ⁻ |
| I-54 | CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | CH ₃ | H | SO ₂ NH ₂ | C1O ₄ ⁻ |
| I-55 | CH ₃ | CH ₃ | H | H | 注3) 下記式で示される イオン |

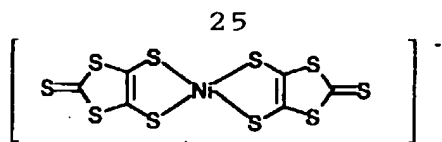
【0070】注3) :

【化28】

(14)

特開平11-58973

26



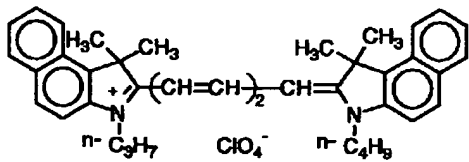
【0072】

【化30】

【0071】

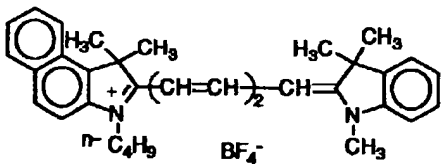
【化29】

I-56

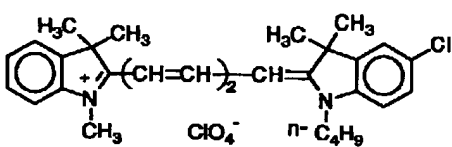


10

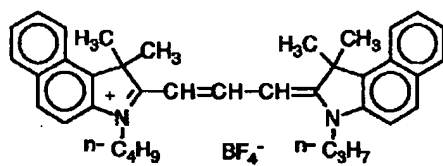
I-57



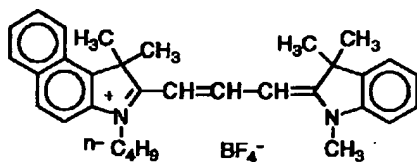
I-58



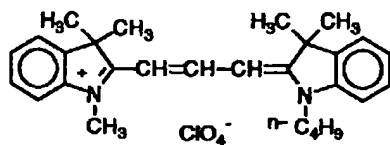
20

27
I-59

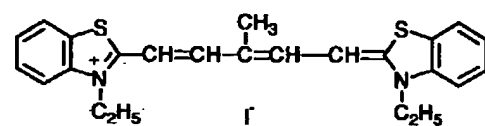
I-60



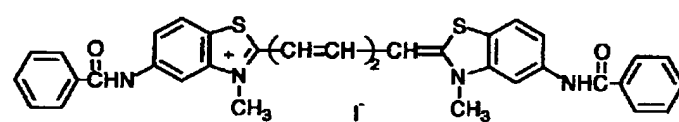
I-61



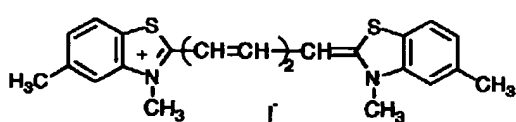
I-62



I-63

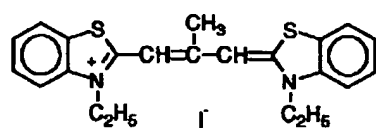


I-64

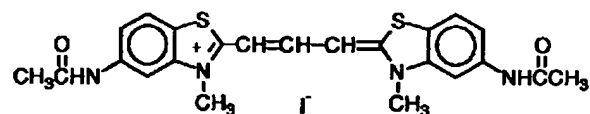


【0073】

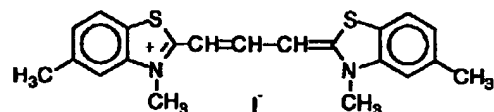
* * 【化31】

29
I-65

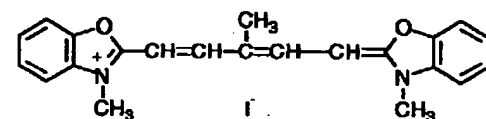
I-66



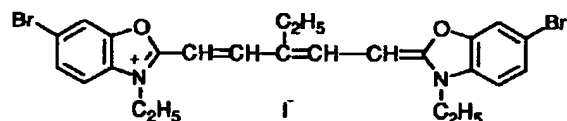
I-67



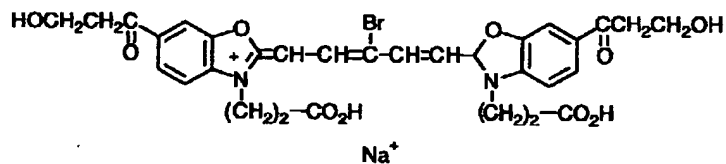
I-68



I-69



I-70

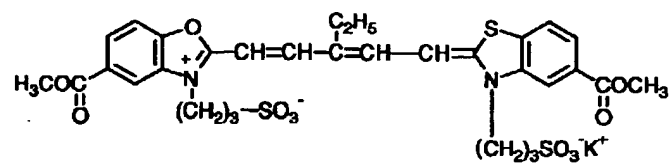


【0074】

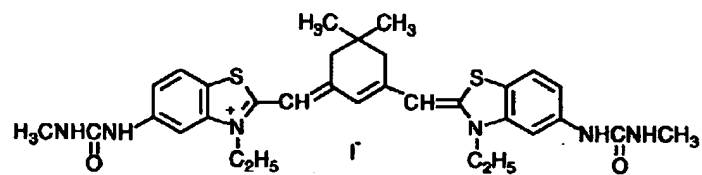
* 30 * 【化32】

31
I-71

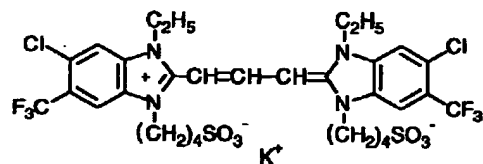
32



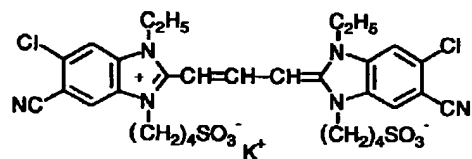
I-72



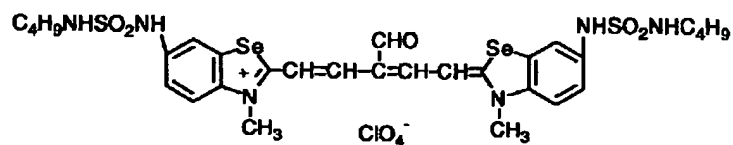
I-73



I-74



I-75



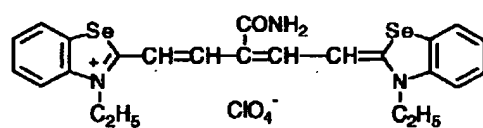
【0075】

* 30 * 【化33】

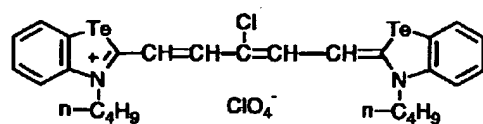
33

34

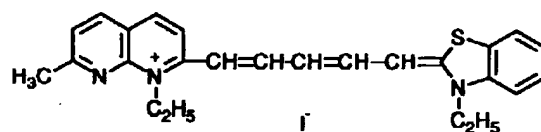
I-76



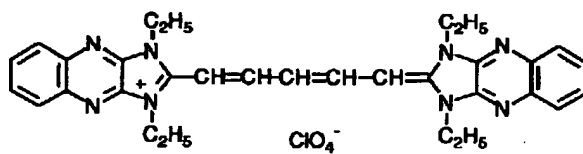
I-77



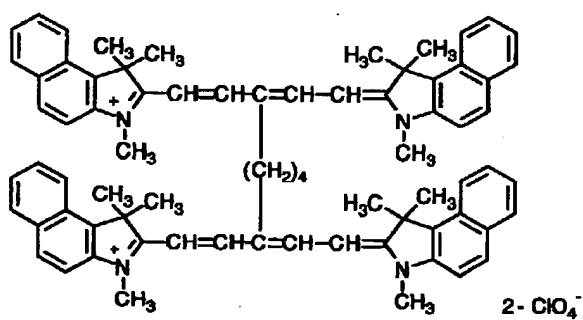
I-78



I-79

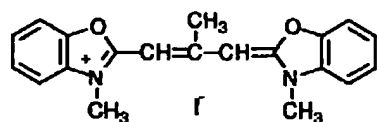


I-80

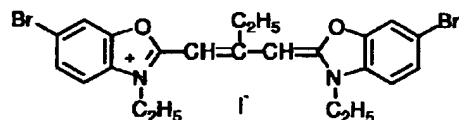


【0076】

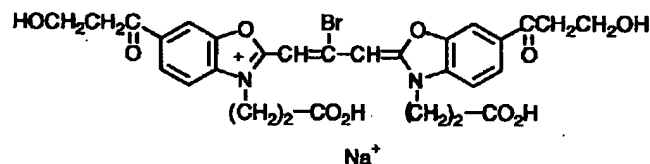
* * 【化34】

35
I-81

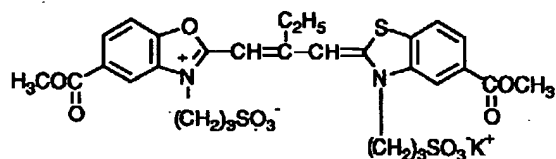
I-82



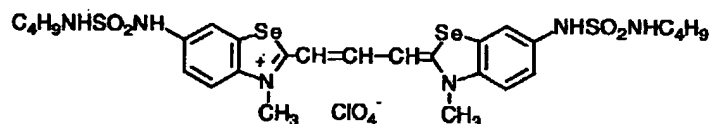
I-83



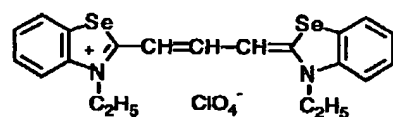
I-84



I-85



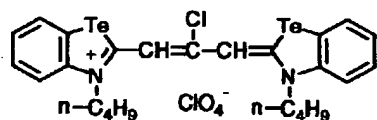
I-86



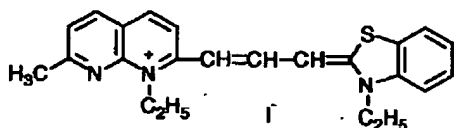
【0077】

【化35】

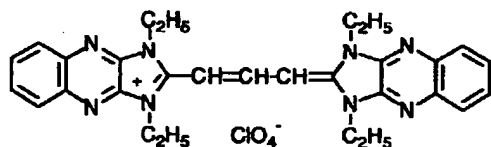
I-87



I-88



I-89



【0078】一般式 (I) で表されるシアニン色素は、

エフ・エム・ハーマー (F. M. Hamer) 著「ヘテ*

*ロサイクリック・コンパウンズ-シアニン・ダイズ・アンド・リレイテッド・コンパウンズ (Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds), ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社-ニューヨーク、ロンドン、1964年刊; デー・エム・スターマー (D. M. Sturmer) 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー (Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」, 第18章、第14節、第482から515頁、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley & Sons) 社-ニューヨーク、ロンドン、1977年刊; 「ロッド・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ (Rod's Chemistry of Carbon Compounds)」 2nd. Ed. vol. I V, part B, 1977刊、第15章、第369から422頁、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク (Elsevier Science Publishing Company Inc.) 社刊、ニューヨーク、などに記載の方法に基づいて合成することができる。

【0079】一般式 (I) で表されるシアニン色素は、

目的に応じて二種以上併用することができる。

*する。

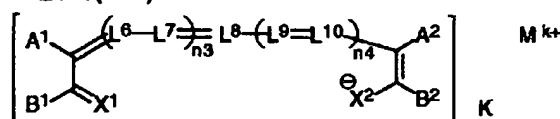
【0080】次に、下記一般式(II-1)で表される色

【0081】

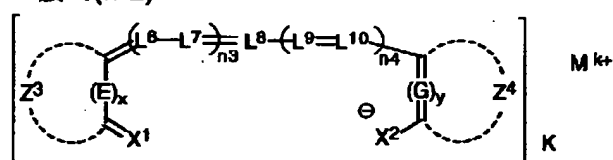
素または一般式(II-2)で表される色素について説明*

【化36】

一般式(II-1)



一般式(II-2)



【0082】上記一般式(II-1)で表される色素又は一般式(II-2)で表される色素は、アニオン部とカチオン部からなる。まず、アニオン部(色素成分)について詳述する。上記式において、A¹、A²、B¹及びB²で表される置換基としては、例えば以下のものを挙げることができる。炭素数1~18(好ましくは炭素数1~8)の置換もしくは無置換の直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基(例、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、シクロヘキシル、メトキシエチル、エトキシカルボニルエチル、シアノエチル、ジエチルアミノエチル、ヒドロキシエチル、クロロエチル、アセトキシエチル、トリフルオロメチル等)；炭素数7~18(好ましくは炭素数7~12)の置換もしくは無置換のアラルキル基(例、ベンジル、カルボキシベンジル等)；炭素数2~18(好ましくは炭素数2~8)のアルケニル基(例、ビニル等)；炭素数2~18(好ましくは炭素数2~8)のアルキニル基(例、エチニル等)；炭素数6~18(好ましくは炭素数6~10)の置換もしくは無置換のアリール基(例、フェニル、4-メチルフェニル、4-メトキシフェニル、4-カルボキシフェニル、3、5-ジカルボキシフェニル等)；

【0083】炭素数2~18(好ましくは炭素数2~8)の置換もしくは無置換のアシル基(例、アセチル、プロピオニル、ブタノイル、クロロアセチル等)；炭素数1~18(好ましくは炭素数1~8)の置換もしくは無置換のアルキルまたはアリールスルホニル基(例、メタンスルホニル、p-トルエンスルホニル等)；炭素数1~18(好ましくは炭素数1~8)のアルキルスルフィニル基(例、メタンスルフィニル、エタンスルフィニル、オクタンスルフィニル等)；炭素数2~18(好ましくは炭素数2~8)のアルコキシカルボニル基(例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等)；炭素数7~18(好ましくは炭素数7~12)のアリールオキシカルボニル基(例、フェノキシカルボニル、4-メチルフェノキシカルボニル、4-メトキシフェニルカルボニル等)；炭素数1~18(好ましくは炭素数1~8)の置換もしくは無置換のアルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ、n-ブトキシ、メトキシエトキシ等)；炭素数6~18(好ましくは炭素数6~10)の置換もしくは無置換のアリールオキシ基(例、フェノキシ、4-メトキシフェノキシ等)；炭素数1~18(好ましくは炭素数1~8)のアルキルチオ基(例、メチルチオ、エチルチオ等)；炭素数6~10のアリールチオ基(例、フェニルチオ等)；

炭素数2~18(好ましくは炭素数2~8)の置換もしくは無置換のアシルオキシ基(例、アセトキシ、エチルカルボニルオキシ、シクロヘキシルカルボニルオキシ、ベンゾイルオキシ、クロロアセチルオキシ等)；炭素数1~18(好ましくは炭素数1~8)の置換もしくは無置換のスルホニルオキシ基(例、メタンスルホニルオキシ等)；炭素数2~18(好ましくは炭素数2~8)の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基(例、メチルカルバモイルオキシ、ジエチルカルバモイルオキシ等)；無置換のアミノ基もしくは炭素数1~18(好ましくは炭素数1~8)の置換アミノ基(例、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、アニリノ、メトキシフェニルアミノ、クロロフェニルアミノ、ピリジルアミノ、メトキシカルボニルアミノ、n-ブトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、メチルカルバモイルアミノ、フェニルカルバモイルアミノ、エチルチオカルバモイルアミノ、メチルスルファモイルアミノ、フェニルスルファモイルアミノ、アセチルアミノ、エチルカルボニルアミノ、エチルチオカルボニルアミノ、シクロヘキシルカルボニルアミノ、ベンゾイルアミノ、クロロアセチルアミノ、メタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等)；

【0084】炭素数1~18(好ましくは炭素数1~8)の置換もしくは無置換のカルバモイル基(例、無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル、n-ブチルカルバモイル、t-ブチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、モルホリノカルバモイル等)；炭素数1~18(好ましくは炭素数1~8)の置換もしくは無置換のアルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ、n-ブトキシ、メトキシエトキシ等)；炭素数6~18(好ましくは炭素数6~10)の置換もしくは無置換のアリールオキシ基(例、フェノキシ、4-メトキシフェノキシ等)；炭素数1~18(好ましくは炭素数1~8)のアルキルチオ基(例、メチルチオ、エチルチオ等)；炭素数6~10のアリールチオ基(例、フェニルチオ等)；

【0085】炭素数1~18(好ましくは炭素数1~8)の置換もしくは無置換のカルバモイル基(例、無置換のカルバモイル、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル、n-ブチルカルバモイル、t-ブチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、モルホリノカルバモイル等)；炭素数1~18(好ましくは炭素数1~8)の置換もしくは無置換のアルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ、n-ブトキシ、メトキシエトキシ等)；炭素数6~18(好ましくは炭素数6~10)の置換もしくは無置換のアリールオキシ基(例、フェノキシ、4-メトキシフェノキシ等)；炭素数1~18(好ましくは炭素数1~8)のアルキルチオ基(例、メチルチオ、エチルチオ等)；炭素数6~10のアリールチオ基(例、フェニルチオ等)；

39

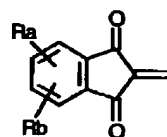
ル、ピロリジノカルバモイル等)；無置換のスルファモイルもしくは炭素数1~18(好ましくは炭素数1~8)の置換スルファモイル基(例、メチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等)；ハロゲン原子(例、フッ素、塩素、臭素等)；水酸基；ニトロ基；シアノ基；カルボキシル基；ヘテロ環基(例、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、インドレニン、ピリジン、モルホリン、ピペリジン、ピロリジン、スルホラン、フラン、チオフェン、ピラゾール、ピロール、クロマン、クマリンなど)。

【0086】 A^1 及び A^2 で表される置換基は、ハメットの置換基定数(σ_p)の値が0.2以上のものであることが好ましい。ハメットの置換基定数は例えば、Chem. Rev. 91, 165 (1991)に記載されている。特に好ましい置換基は、シアノ基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基及びアリールスルホニル基である。

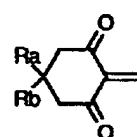
【0087】 B^1 及び B^2 で表される置換基は、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、又はアミノ基であることが好ましい。

【0088】 Z^3 に結合する $[-C(=L^6)-(E)x-C(=X^1)-]$ (以下、便宜的に、 $W1$ と称する。)と、 Z^4 に結合する $[-C(-L^{10})=(G)y=C(-X^2)-]$ (以下、便宜的に、 $W2$ と称する)とはそれぞれ共役状態にあるため、 Z^3 と $W1$ とで*

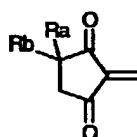
A-1



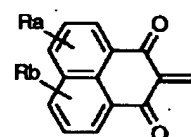
A-2



A-3



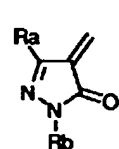
A-4



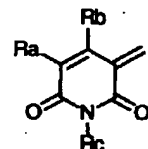
【0092】好ましい炭素環は、A-1、及びA-4で示される炭素環である。

【0093】 Z^3 と $W1$ 、および Z^4 と $W2$ で形成される複素環としては例えば、以下のものが挙げられる。な※

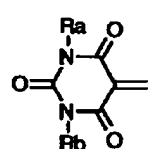
A-5



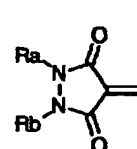
A-9



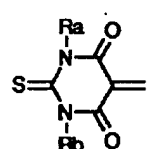
A-6



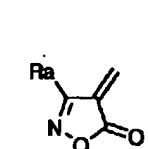
A-10



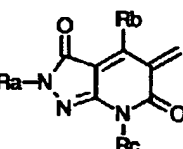
A-7



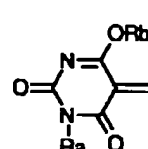
A-11



A-8



A-12



【0095】

★ ★ 【化39】

40

* 形成される炭素環もしくは複素環、及び Z^4 と $W2$ とで形成される炭素環もしくは複素環はそれぞれ共鳴構造の1つとして考えられる。上記 Z^3 と $W1$ 、及び Z^4 と $W2$ とで形成される炭素環もしくは複素環は、4~7員環が好ましく、特に好ましくは、5員環または6員環である。これらの環は更に他の4~7員環と縮合環を形成していても良い。またこれらは置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、 A^1 、 A^2 、 B^1 及び B^2 で表される置換基の具体例が挙げられる。複素環を形成するヘテロ原子として好ましいものは、B、N、O、S、Se、及びTeである。特に好ましくは、N、O及びSである。x及びyは、それぞれ独立に0または1であり、好ましくは共に0である。

【0089】 X^1 は、 $=O$ 、 $=NR$ 又は $=C(CN)_2$ を表す。また X^2 は、 $-O$ 、 $-NR$ 又は $-C(CN)_2$ を表す。Rは置換基を表す。Rで表される置換基は、前述した A^1 、 A^2 、 B^1 及び B^2 で表される置換基の具体例が挙げられる。Rは、アリール基であることが好ましい。特に好ましくはフェニルである。本発明においては、 X^1 は、 $=O$ であり、また X^2 は、 $-O$ である場合が好ましい。

【0090】 Z^3 と $W1$ 、および Z^4 と $W2$ で形成される炭素環としては例えば、以下のものが挙げられる。なお、例示中、Ra 及び Rb は各々独立に、水素原子または置換基を表す。

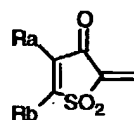
【化37】

【化37】

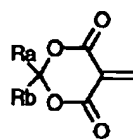
※お、例示中、Ra、Rb 及び Rb は各々独立に、水素原子または置換基を表す。

【0094】

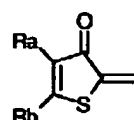
【化38】

41
A-13

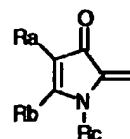
A-14



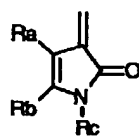
A-15



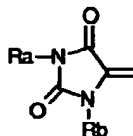
A-16



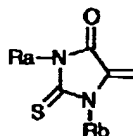
A-17



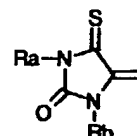
A-18



A-19

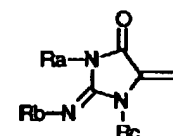


A-20

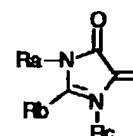
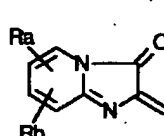


【0096】

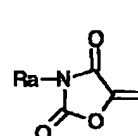
A-21



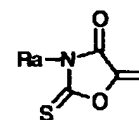
A-22

* * 【化40】
A-23

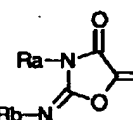
A-24



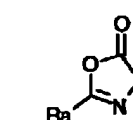
A-25



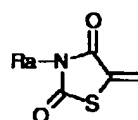
A-26



A-27

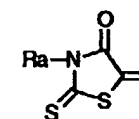


A-28

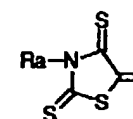
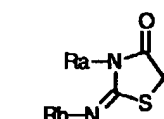


【0097】

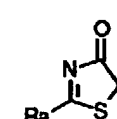
A-29



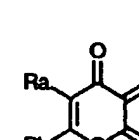
A-30

* * 【化41】
A-31

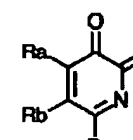
A-32



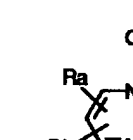
A-33



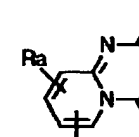
A-34



A-35

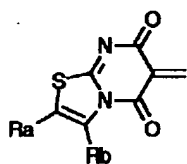


A-36

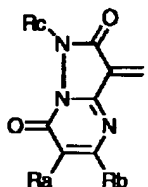


【0098】

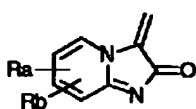
★ ★ 【化42】

43
A-37

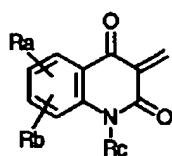
A-40



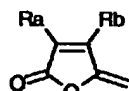
A-43



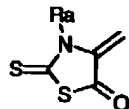
A-38



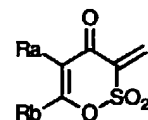
A-41



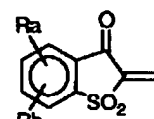
A-44



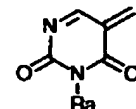
A-39



A-42



A-45



【0099】好ましい複素環は、A-5、A-6、及びA-7で示される複素環である。Ra、Rb及びRcで表される置換基は、前記A¹、A²、B¹及びB²で表される置換基の具体例と同義である。またRa、Rb及びRcはそれぞれ互いに連結して炭素環又は複素環を形成してもよい。

【0100】L⁶、L⁷、L⁸、L⁹及びL¹⁰で表されるメチン基は各々独立に、置換基を有していてもよいメチン基である。その置換基としては、例えば、前述したA¹、A²、B¹及びB²で表される置換基の具体例を挙げることができる。好ましい置換基（置換原子であってもよい）は、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ハロゲン原子、アミノ基、カルバモイル基及びヘテロ環基である。又置換基同士が連結して5〜7員環（例、シクロペンテン環、1-ジメチルアミノシクロペンテン環、1-ジフェニルアミノシクロペンテン環、シクロヘキセン環、1-クロロシクロヘキセン環、イソホロン環、1-モルホリノシクロペンテン環、シクロヘプテン環）を形成してもよい。本発明においては、n3及びn4が共に1であるか、あるいはn3が0でn4が1又は2、あるいはまたn3が1又は2でn4が0である場合が好ましい。

【0101】次に、カチオン部について詳述する。M^{k+}は、プロトン又はオニウムイオンを表す。M^{k+}で表されるオニウムイオンとしては、無置換のアンモニウムイオン（NH₄⁺）、メチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ブチルアンモニウムなどの第1級アンモニウムイオン、ジメチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、ブチルアンモニウムなどの第2級アンモニウムイオン、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、トリブチルアンモニウムなどの第3級アンモニウムイオン、及び正電荷を持ったオニウム原子に水素原子が結合して*50

*いないオニウムイオンを挙げることができる。正電荷を持ったオニウム原子に水素原子が結合していないオニウムイオンとしては、例えば、第4級アンモニウムイオン、オキソニウムイオン、スルホニウムイオン、ホスホニウムイオン、セレノニウムイオン、ヨードニウムイオンなどが挙げられる。M^{k+}は、シアニン色素ではないことが好ましい。好ましくは第4級アンモニウムイオンである。

【0102】第4級アンモニウムは、一般に第3級アミン（例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N,N-ジメチルピペラジン、トリエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンなど）あるいは含窒素複素環（ピリジン、ピコリン、2,2'-ビピリジル、4,4'-ビピリジル、1,10-フェナントロリン、キノリン、オキサゾール、チアゾール、N-メチルイミダゾール、ピラジン、テトラゾールなど）をアルキル化、アルケニル化、アルキニル化あるいはアリール化、又は特開昭51-16675号公報に記載された方法に準じて得ることができる。

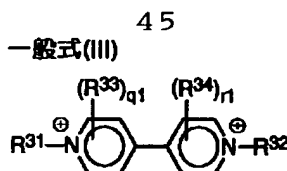
【0103】M^{k+}で表される第4級アンモニウムイオンとしては、含窒素複素環からなる第4級アンモニウムイオンが好ましく、特に好ましくは第4級ピリジニウムイオンである。

【0104】kは、1〜10の整数を表す。好ましくは1〜4である。特に好ましくは2である。

【0105】M^{k+}で表されるオニウムイオンは、下記一般式(III)または一般式(IV)で示されるものが最も好ましい。

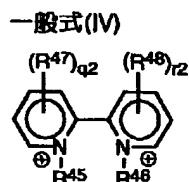
【0106】

【化43】



【0107】

【化44】



【0108】式中、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{41} 及び R^{42} は各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基またはアリール基を表す。 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{43} 及び R^{44} は、各々独立に置換基（置換原子であってもよい）を表す。 R^{31} と R^{32} 、 R^{33} と R^{34} 、 R^{41} と R^{42} 、そして R^{43} と R^{44} は、それぞれが互いに連結して環を形成してもよく、あるいはまた R^{31} と R^{33} 、 R^{32} と R^{34} 、 R^{41} と R^{43} 、そして R^{42} と R^{44} は、それぞれが互いに連結して環を形成してもよい。 $q1$ 及び $q2$ 、そして $r1$ 及び $r2$ はそれぞれ0から4の整数を表し、 $q1$ 、 $q2$ 、 $r1$ 及び $r2$ が各々2以上の場合には、それらの複数の R^{33} 、 R^{34} 、 R^{43} 及び R^{44} はそれぞれ互いに同じであっても異なってもよい。

【0109】 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{41} および R^{42} で表されるアルキル基は、炭素数1～18の置換もしくは無置換のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～8の置換もしくは無置換のアルキル基であり、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*n*-ヘキシル等が挙げられる。

【0110】アルキル基の置換基の例としては、以下のものを挙げることができる。ハロゲン原子（例、F、Cl、Br等）；炭素数1～18（好ましくは炭素数1～8）の置換もしくは無置換のアルコキシ基（例、メトキシ、エトキシ）；炭素数6～10の置換もしくは無置換のアリールオキシ基（例、フェノキシ、*p*-メトキシフェノキシ）；炭素数1～18（好ましくは炭素数1～8）の置換もしくは無置換のアルキルチオ基（例、メチルチオ、エチルチオ）；炭素数6～10の置換もしくは無置換のアリールチオ基（例、フェニルチオ）；炭素数2～18（好ましくは炭素数2～8）の置換もしくは無置換のアシル基（例、アセチル、プロピオニル）；炭素数1～18（好ましくは炭素数1～8）の置換もしくは無置換のアルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基（例、メタンスルホニル、*p*-トルエンスルホニル）；炭素数2～18（好ましくは炭素数2～8）の置換もしくは無置換のアシルオキシ基（例、アセトキシ、プロピオニルオキシ）；炭素数2～18（好ましくは炭

素数2～8）の置換もしくは無置換のアルコシカルボニル基（例、メトシカルボニル、エトシカルボニル）；炭素数2～18（好ましくは炭素数2～8）の置換もしくは無置換のアルケニル基（例、ビニル）；

【0111】炭素数2～18（好ましくは炭素数2～8）の置換もしくは無置換のアルキニル基（例、エチニル）；炭素数6～10の置換もしくは無置換のアリール基（例、フェニル、ナフチル）；炭素数7～11の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基（例、ナフトシカルボニル）；無置換のアミノ基もしくは炭素数1～18（好ましくは炭素数1～8）の置換アミノ基（例、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、アニリノ、メトキシフェニルアミノ、クロロフェニルアミノ、ヒリジルアミノ、メトシカルボニルアミノ、*n*-ブトシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ、メチルカルバモイルアミノ、エチルチオカルバモイルアミノ、フェニルカルバモイルアミノ、アセチルアミノ、エチルカルボニルアミノ、エチルチオカルバモイルアミノ、シクロヘキシカルボニルアミノ、ベンゾイルアミノ、クロロアセチルアミノ、メチルスルホニルアミノ）；

【0112】無置換のカルバモイルもしくは炭素数1～18（好ましくは炭素数1～8）の置換カルバモイル基（例、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル、*n*-ブチルカルバモイル、*t*-ブチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、モルホリノカルバモイル、ピロリジノカルバモイル）；無置換のスルファモイルもしくは炭素数1～18（好ましくは炭素数1～8）の置換スルファモイル基（例、メチルスルファモイル、フェニルスルファモイル）；シアノ基；ニトロ基；カルボキシ基；水酸基；ヘテロ環基（例、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、インドレニン、ピリジン、モルホリン、ピペリジン、ピロリジン、スルホラン、フラン、チオフェン、ピラゾール、ピロール、クロマン、クマリン）。

【0113】 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{41} および R^{42} で表されるアルケニル基は、炭素数2～18の置換もしくは無置換のアルケニル基が好ましく、より好ましくは炭素数2～8の置換もしくは無置換のアルケニル基であり、例えば、ビニル、アリル、1-プロペニル、1,3-ブタジエニル等が挙げられる。アルケニル基の置換基としては、前記アルキル基の置換基の具体例として挙げたものが好ましい。

【0114】 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{41} および R^{42} で表されるアルキニル基は、炭素数2～18の置換もしくは無置換のアルキニル基が好ましく、より好ましくは炭素数2～8の置換もしくは無置換のアルキニル基であり、例えば、エチニル、2-プロピニル等が挙げられる。アルキニル基の置換基は、前記アルキル基の置換基の具体例として

挙げたものが好ましい。

【0115】 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{41} および R^{42} で表されるアリール基は、炭素数6～18の置換もしくは無置換のアリール基が好ましく、例えば、フェニル、ナフチル等が挙げられる。アリール基の置換基は前記アルキル基の置換基の具体例が好ましい。またこれらの他に、アルキル基（例えば、メチル、エチル等）も好ましい。

【0116】 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{43} 及び R^{44} で表される置換基は、前記 A^1 、 A^2 、 B^1 および B^2 で表される置換基の具体例と同義である。本発明においては、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{43} 及び R^{44} で表される置換基は、水素原子またはアルキル基であることが好ましい。特に好ましくは、水素原子である。

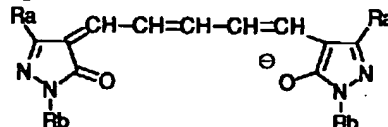
【0117】本発明においては、 R^{41} と R^{42} が互いに連結して環を形成している場合が好ましい。形成される環は5～7員環が好ましく、より好ましくは6員環である。また R^{33} と R^{34} 、及び R^{43} と R^{44} はそれぞれ互いに*

*連結して炭素環または複素環を形成している場合も好ましい。更に好ましくは炭素環であり、特に好ましくは、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{43} 及び R^{44} がそれぞれ結合しているピリジン環との縮合芳香環である。

【0118】一般式(I-1)で表される色素又は(I-2)で表される色素のアニオン部(B-で表示する)とカチオン部(C-で表示する)について以下に具体的に記載する。

【0119】

【化45】



【0120】

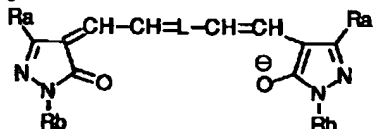
【表6】

表6

| 番号 | Ra | Rb |
|------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| B-1 | COOE t | H |
| B-2 | COOE t | CH ₃ |
| B-3 | COOE t | Ph |
| B-4 | COOE t | CH ₂ CH ₂ OH |
| B-5 | COOCH ₃ | Ph |
| B-6 | COOE t | 2,4,6-トリクロロフェニル |
| B-7 | COOE t | CONHC ₄ H ₉ (n) |
| B-8 | COOE t | CONHPh |
| B-9 | CN | Ph |
| B-10 | COCH ₃ | Ph |
| B-11 | CF ₃ | Ph |
| B-12 | CONHCH ₃ | CH ₃ |
| B-13 | CONHCH ₃ | Ph |
| B-14 | CONHC ₄ H ₉ (n) | Ph |
| B-15 | CONH-Ph | Ph |
| B-16 | CONHCH ₃ | 2,4,6-トリクロロフェニル |

【0121】

【化46】



※【0122】

40 【表7】

※

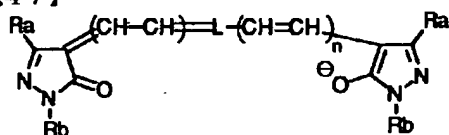
表7

| 番号 | Ra | Rb | L |
|------|---------------------------------------|---------------------------------------|----|
| B-17 | CONHC ₄ H ₉ (n) | CONHC ₄ H ₉ (n) | CH |

| 49 | | | 50 |
|------|---------------------------------|---------------------------------------|---------------------|
| B-18 | Ph | H | CH |
| B-19 | Ph | CH ₃ | CH |
| B-20 | Ph | Ph | CH |
| B-21 | Ph | 2,4,6-トリクロロフェニル | CH |
| B-22 | p-メトキシフェニル | Ph | CH |
| B-23 | p-アセトアミドフェニル | Ph | CH |
| B-24 | p-トリル | Ph | CH |
| B-25 | Ph | 2,4,6-トリクロロフェニル | C(CH ₃) |
| B-26 | Ph | CONHC ₄ H ₉ (n) | CH |
| B-27 | Ph | o-トリル | CH |
| B-28 | COOE t | CH ₂ -Ph | CH |
| B-29 | SO ₂ CH ₃ | Ph | CH |

【0123】

【化47】



* 【0124】

【表8】

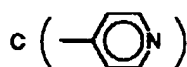
*20

表8

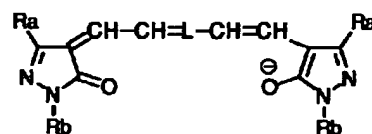
| 番号 | R a | R b | L | n |
|------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------|---|
| B-30 | NHSO ₂ CH ₃ | Ph | CH | 1 |
| B-31 | OH | Ph | C (CONH ₂) | 1 |
| B-32 | CH ₃ | Ph | C (Ph) | 1 |
| B-33 | CH ₃ | Ph | C (CH ₂ Ph) | 1 |
| B-34 | CH ₃ | Ph | 注4) 下記の結合基 | 1 |
| B-35 | OE t | Ph | CH | 1 |
| B-36 | NHCOCH ₃ | Ph | CH | 1 |
| B-37 | NHCOPh | Ph | CH | 1 |
| B-38 | NHCOPh | CONHC ₄ H ₉ (n) | CH | 1 |
| B-39 | NHCOPh | CONHPh | CH | 1 |
| B-40 | COOE t | 2,4,6-トリクロロ フェニル | CH | 0 |
| B-41 | CN | 2,4,6-トリクロロ フェニル | CH | 0 |
| B-42 | CF ₃ | Ph | CH | 0 |
| B-43 | CONHC ₄ H ₉ (n) | Ph | CH | 0 |
| B-44 | NHCOC ₄ H ₉ (n) | Ph | CH | 0 |

【0125】注4) :

【化48】



※



【0126】

【化49】

※

【0127】

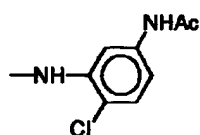
【表9】

表9

| 番号 | Ra | Rb | L |
|------|---|--------------------|-------|
| B-45 | 注5) 下記式で示される基 | 2,4,6-トリクロロフェニル | CH |
| B-46 | NH ₂ | Ph | CH |
| B-47 | NHCONHC ₄ H ₉ (n) | Ph | CH |
| B-48 | NHCOOC ₄ H ₉ (n) | Ph | CH |
| B-49 | 3,5-ジクロロフェニル | CH ₂ Ph | CH |
| B-50 | NHCO-Ph | Ph | C(Ph) |
| B-51 | 注6) 下記式で示される基 | Ph | CH |
| B-52 | 注7) 下記式で示される基 | 2,4,6-トリクロロフェニル | CH |
| B-53 | CN | 2,4,6-トリクロロフェニル | CH |
| B-54 | CF ₃ | 2,4,6-トリクロロフェニル | CH |

【0128】注5)

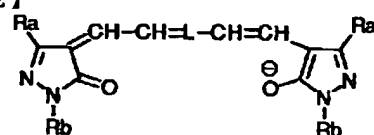
【化50】



* 【0130】

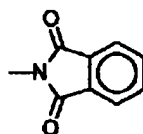
【化52】

20



【0129】注6) 及び注7)

【化51】



【0131】

【表10】

30

*

表10

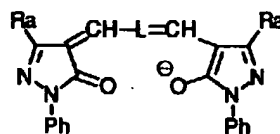
| 番号 | Ra | Rb | L |
|------|-------------------|-----------------|---------------------|
| B-55 | COOEt | 2,4,6-トリクロロフェニル | C(CH ₃) |
| B-56 | CN | 2,4,6-トリクロロフェニル | C(CH ₃) |
| B-57 | CF ₃ | 2,4,6-トリクロロフェニル | C(CH ₃) |
| B-58 | COCH ₃ | 2,4,6-トリクロロフェニル | C(CH ₃) |
| B-59 | COOEt | o-トリル | C(CH ₃) |
| B-60 | CN | o-トリル | C(CH ₃) |
| B-61 | COOEt | 2,4,6-トリクロロフェニル | C(Br) |
| B-62 | COOEt | 2,4,6-トリクロロフェニル | C(Cl) |
| B-63 | CN | 2,4,6-トリクロロフェニル | C(Br) |

【0132】

【化53】

※

※



50

【0133】

* * 【表11】

表11

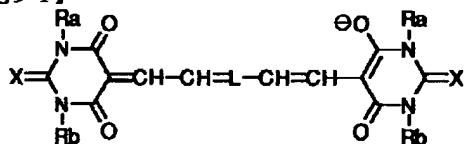
| 番号 | Ra | L |
|------|---------------------|--------|
| B-64 | CN | C (Br) |
| B-65 | COOEt | C (Cl) |
| B-66 | COOEt | CH |
| B-67 | CONHCH ₃ | CH |
| B-68 | NHCOCH ₃ | CH |
| B-69 | CH ₃ | CH |
| B-70 | Ph | CH |

【0134】

※ 【0135】

【化54】

【表12】



※20

表12

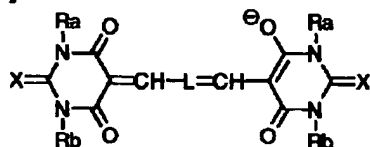
| 番号 | Ra | Rb | X | L |
|------|---------------------------------|---------------------------------|---|------------------------|
| B-71 | H | H | O | CH |
| B-72 | H | CH ₃ | O | CH |
| B-73 | H | n-C ₄ H ₉ | O | CH |
| B-74 | n-C ₄ H ₉ | n-C ₄ H ₉ | O | CH |
| B-75 | H | Ph | O | CH |
| B-76 | H | Ph | O | C (Ph) |
| B-77 | Ph | Ph | O | CH |
| B-78 | H | o-トリル | O | CH |
| B-79 | H | p-トリル | O | CH |
| B-80 | H | H | S | CH |
| B-81 | H | C ₂ H ₅ | S | CH |
| B-82 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | S | CH |
| B-83 | H | n-C ₄ H ₉ | O | C (CH ₂ Ph) |
| B-84 | H | Ph | O | C (CH ₃) |
| B-85 | H | Ph | S | CH |

【0136】

★ 【0137】

【化55】

【表13】



★

表13

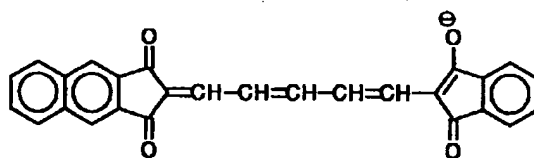
| 番号 | Ra | Rb | X | L |
|----|----|----|---|---|
|----|----|----|---|---|

| | | | | |
|------|-----------------|---------------------------------|---|-----------------------|
| B-86 | H | n-C ₄ H ₉ | O | CH |
| B-87 | H | Ph | O | CH |
| B-88 | CH ₃ | CH ₃ | O | CH |
| B-89 | Ph | Ph | O | CH |
| B-90 | H | Ph | O | C(CH ₃) |
| B-91 | H | p-トリル | O | C(CH ₂ Ph) |
| B-92 | H | n-C ₄ H ₉ | S | CH |
| B-93 | H | Ph | S | CH |
| B-94 | Ph | Ph | S | CH |
| B-95 | Et | Et | S | CH |
| B-96 | H | Ph | S | C(CH ₃) |

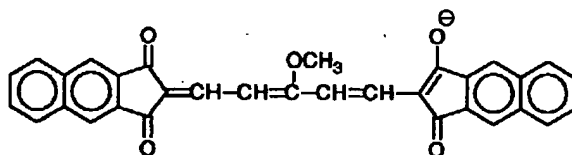
【0138】

* * 【化56】

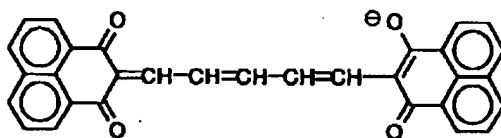
B-97



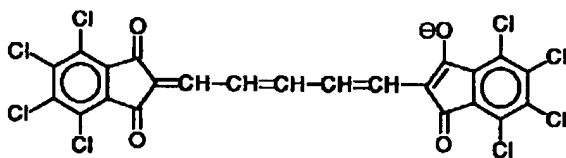
B-98



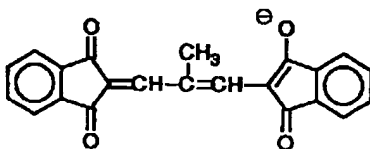
B-99



B-100



B-101

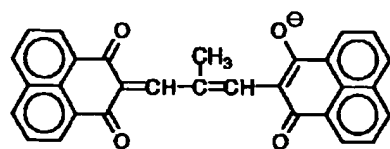


【0139】

【化57】

57

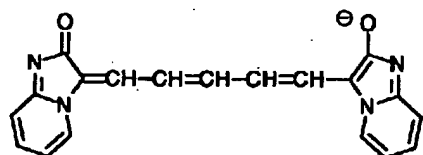
B-102



【0140】

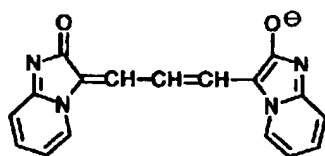
【化58】

B-103

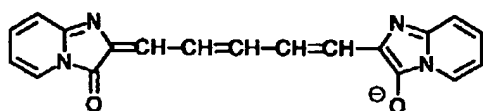


10

B-104

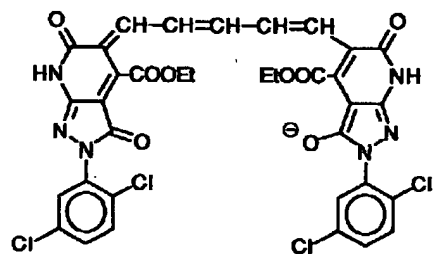


B-105

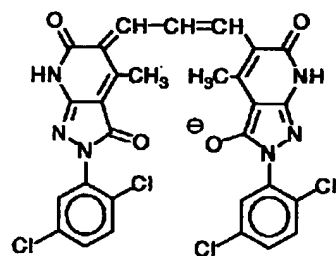


20

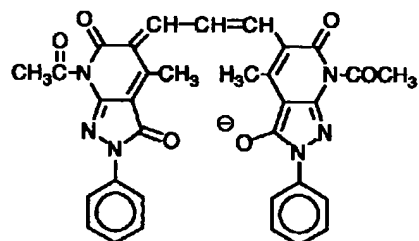
B-106



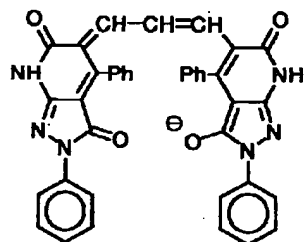
30

59
B-107

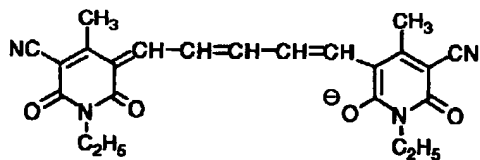
B-109



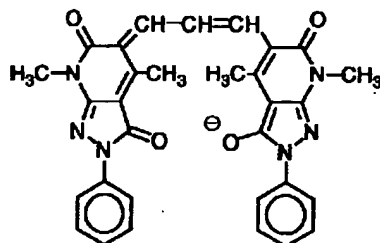
B-110



B-111



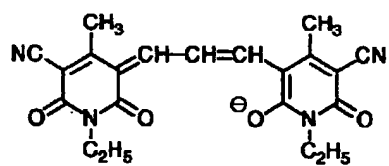
B-108



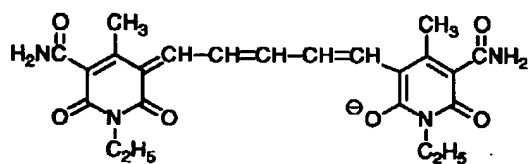
60

61

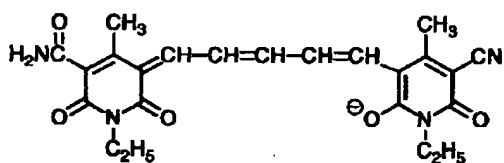
B-112



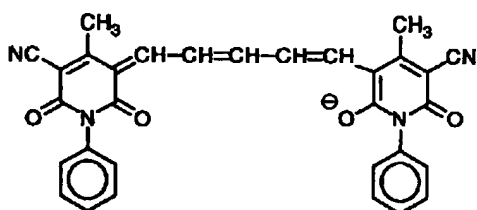
B-113



B-114



B-115

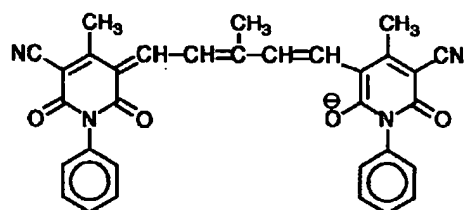


【0142】

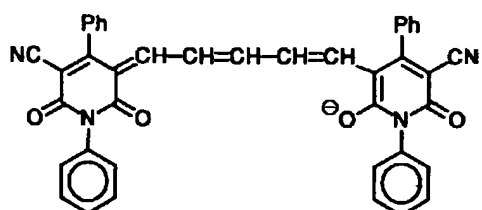
【化60】

63

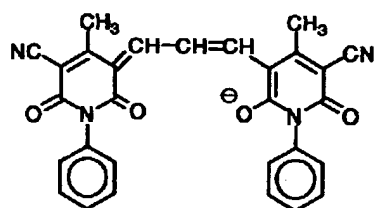
B-116



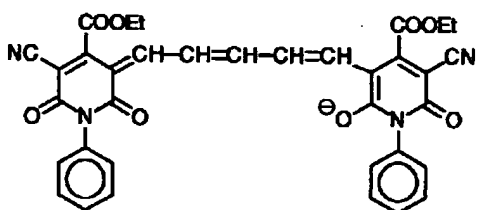
B-117



B-118



B-119



【0143】

【化61】

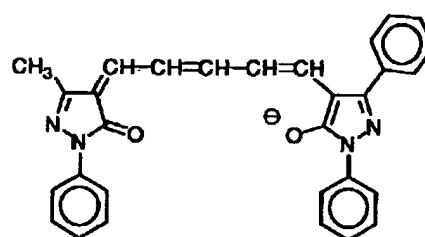
10

20

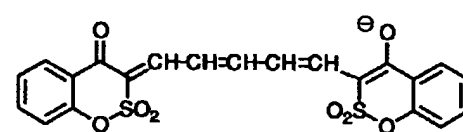
30

64

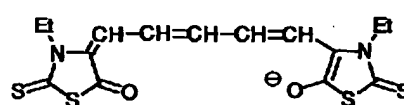
B-120



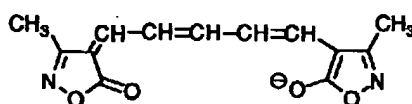
B-121



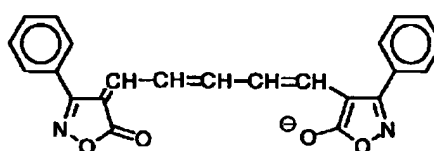
B-122



B-123



B-124

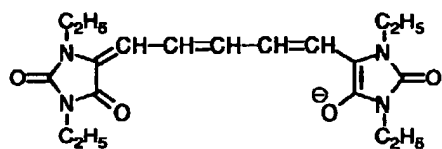


【0144】

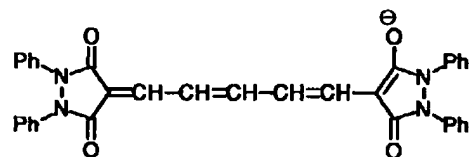
【化62】

65

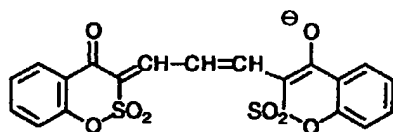
B-125



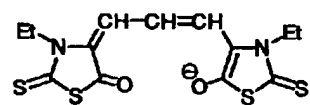
B-126



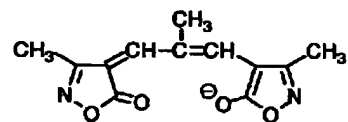
B-127



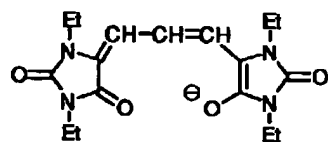
B-128



B-129



B-130

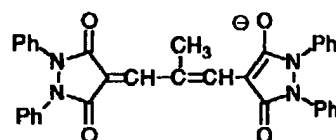


【0145】

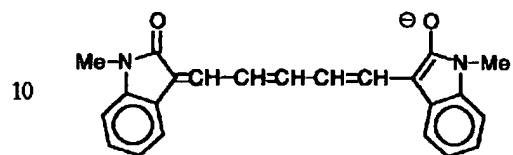
66

【化63】

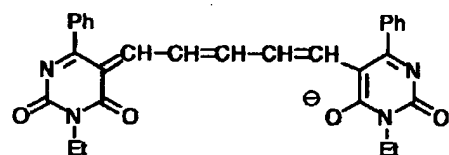
B-131



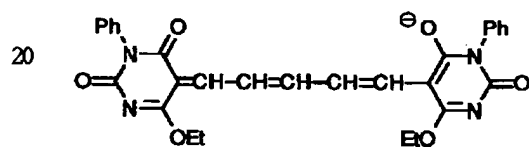
B-132



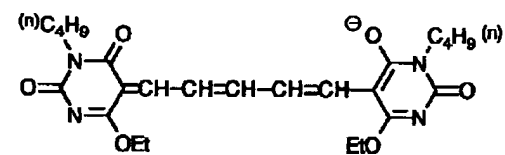
B-133



B-134



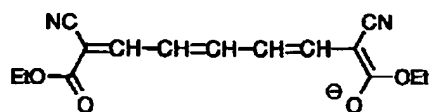
B-135



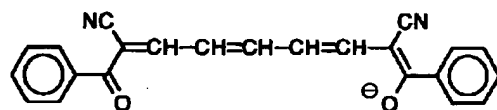
30 【0146】

【化64】

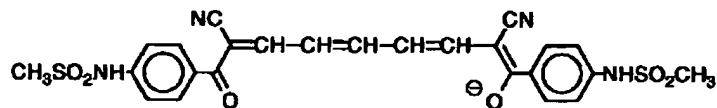
67
B-136



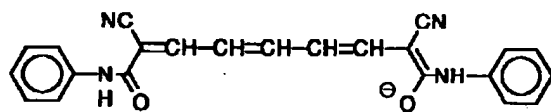
B-137



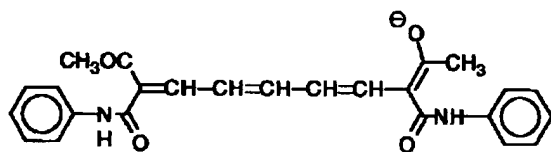
B-138



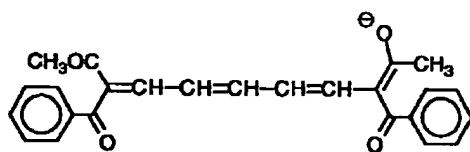
B-139



B-140

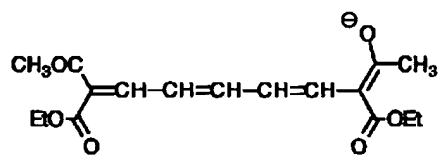


B-141

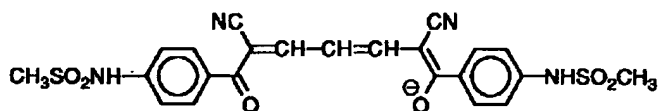


69
B-142

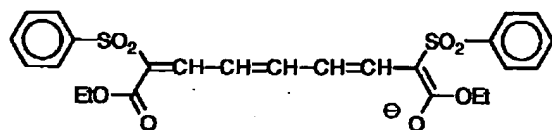
70



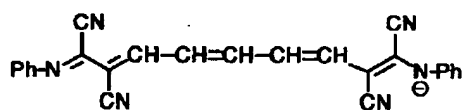
B-143



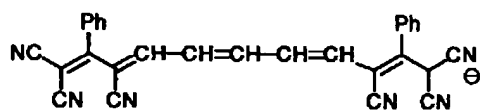
B-144



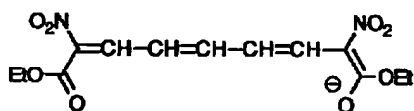
B-145



B-146



B-147

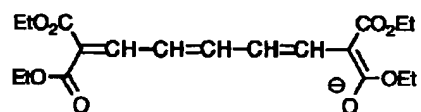


【0148】

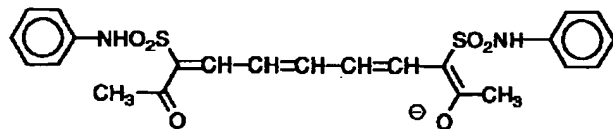
* * 【化66】

71

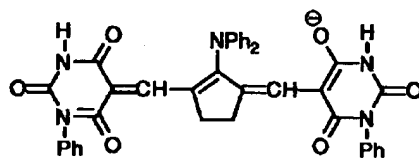
B-148



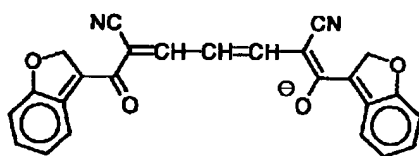
B-149



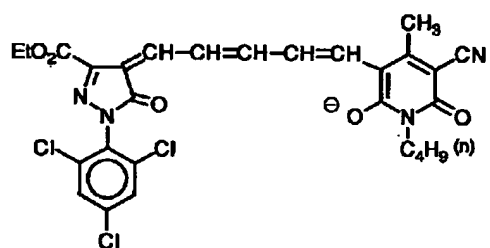
B-150



B-151



B-152

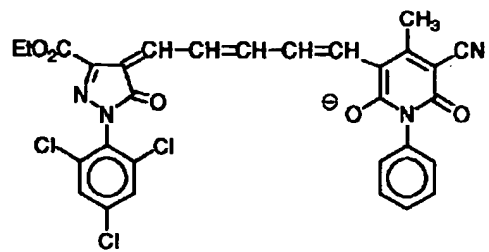


【0149】

【化67】

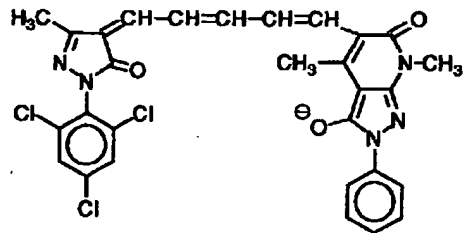
73

B-153



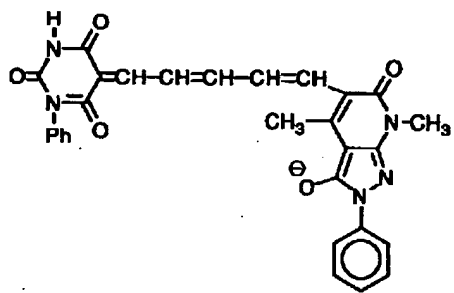
【0150】
【化68】

B-154

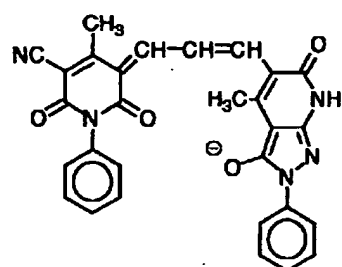


10

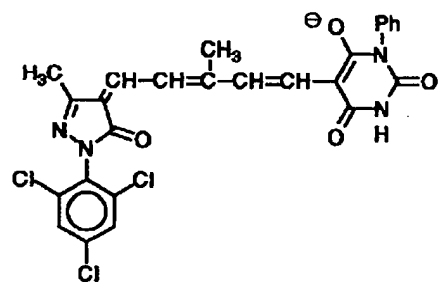
B-155



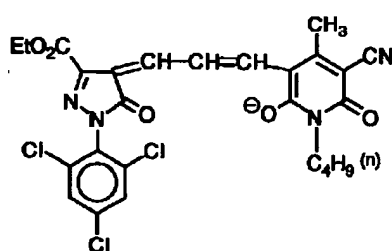
20

75
B-156

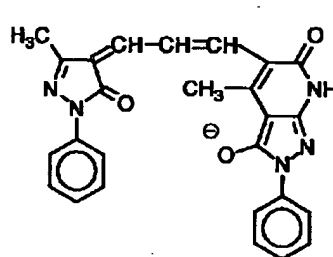
B-157



B-158



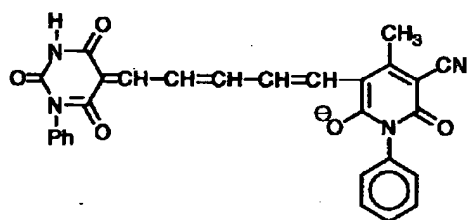
B-159



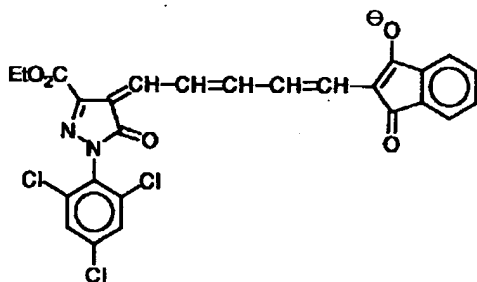
【0151】

【化69】

B-160

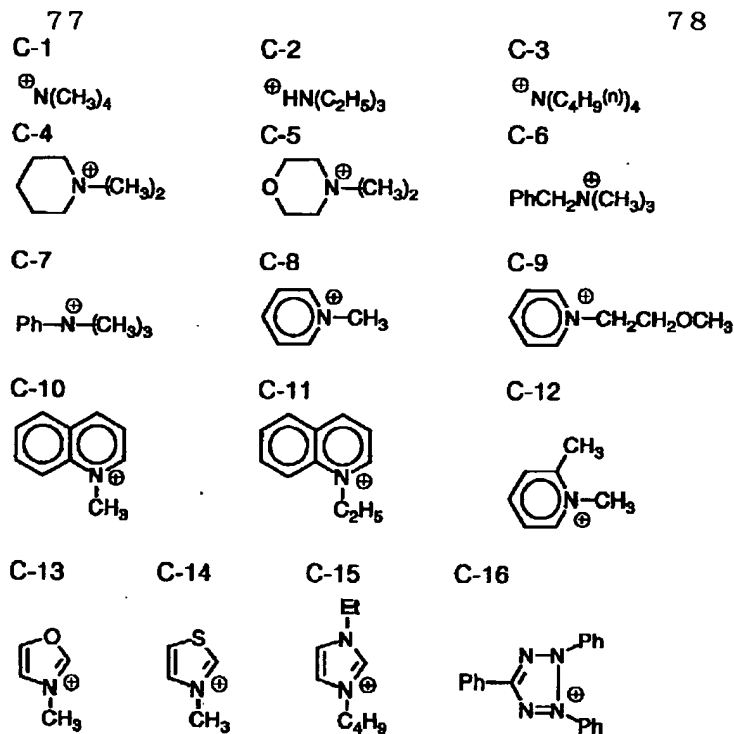


B-161



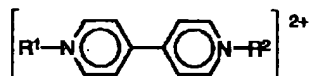
40

*



【0153】

【化71】



* 【0154】

【表14】

*

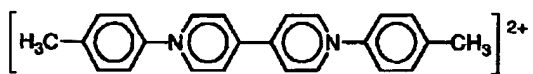
表14

| 番号 | R ¹ | R ² |
|------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| C-17 | CH ₃ | CH ₃ |
| C-18 | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ |
| C-19 | n-C ₃ H ₇ | n-C ₃ H ₇ |
| C-20 | n-C ₄ H ₉ | n-C ₄ H ₉ |
| C-21 | iso-C ₄ H ₉ | iso-C ₄ H ₉ |
| C-22 | n-C ₆ H ₁₃ | n-C ₆ H ₁₃ |
| C-23 | CH ₂ Ph | CH ₂ Ph |
| C-24 | CH ₂ CH=CHCH ₃ | CH ₂ CH=CHCH ₃ |
| C-25 | CH=CH ₂ | CH=CH ₂ |
| C-26 | CH ₂ CN | CH ₂ CN |
| C-27 | CH ₂ COOEt | CH ₂ COOEt |
| C-28 | CH ₂ CH ₂ OH | CH ₂ CH ₂ OH |
| C-29 | CH ₂ CH ₂ OEt | CH ₂ CH ₂ OEt |
| C-30 | CH ₃ | n-C ₄ H ₉ |
| C-31 | CH ₃ | CH ₂ Ph |
| C-32 | CH ₂ COCH ₃ | CH ₂ COCH ₃ |
| C-33 | CH ₂ CONH ₂ | CH ₂ CONH ₂ |
| C-34 | CH ₂ CF ₃ | CH ₂ CF ₃ |
| C-35 | Ph | Ph |

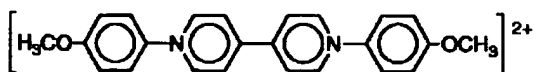
【0155】

【化72】

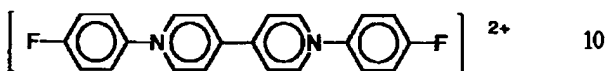
C-36



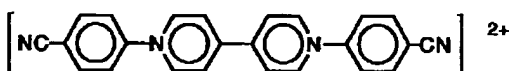
C-37



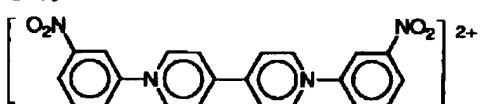
C-38



C-39

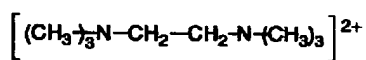


C-40

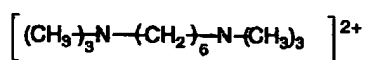


*

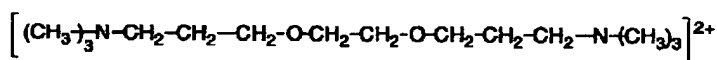
C-41



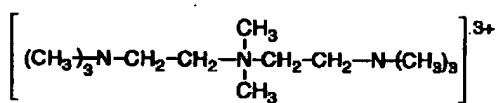
C-42



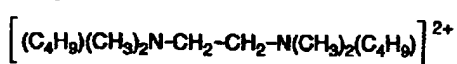
C-43



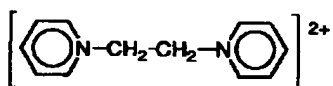
C-44



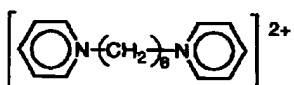
C-45



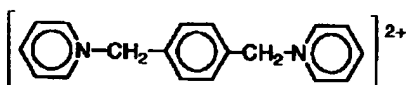
C-46



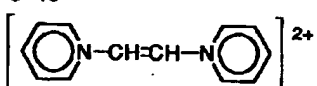
C-47



C-48



C-49



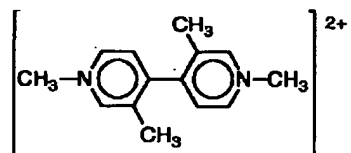
【0157】

※ ※【化74】

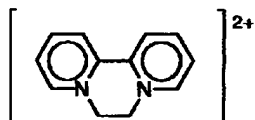
81

82

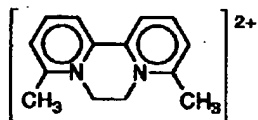
C-50



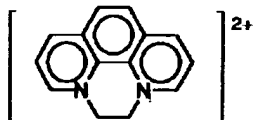
C-51



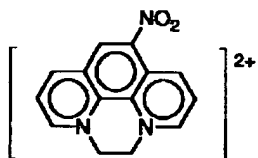
C-52



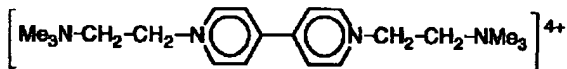
C-53



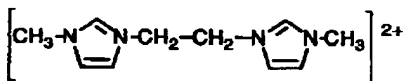
C-54



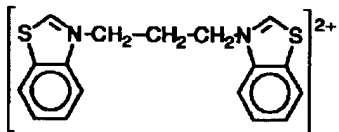
C-55



C-56

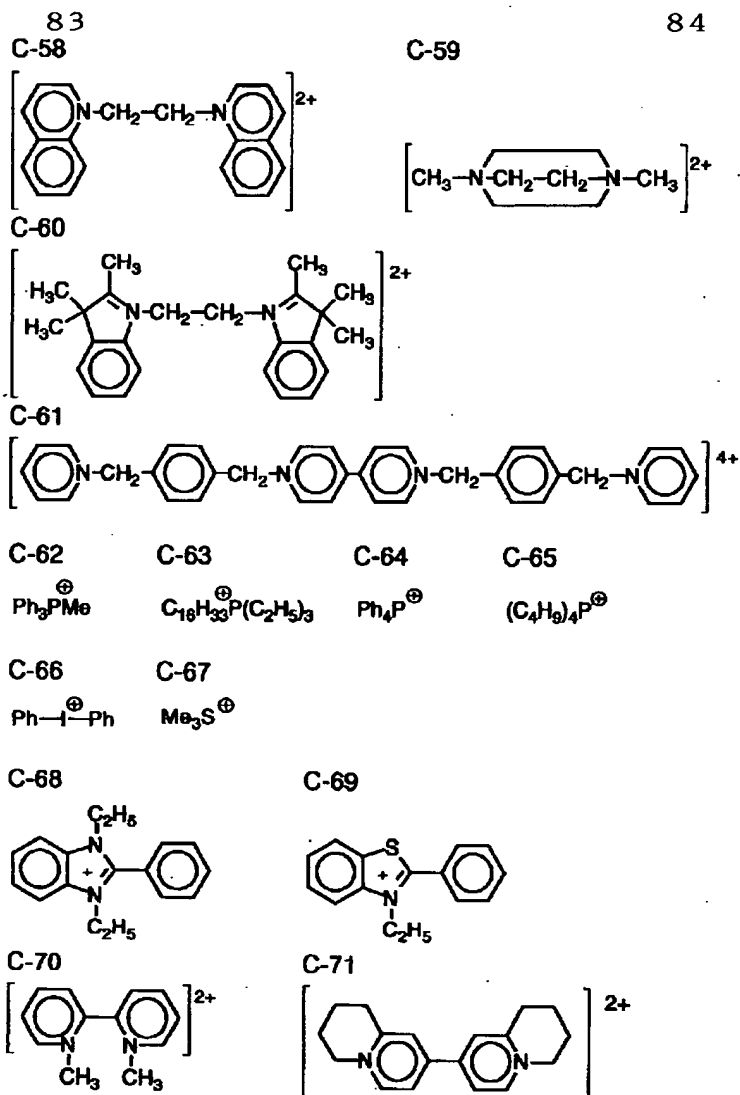


C-57



【0158】

* * 【化75】



【0159】一般式(II-1)で表される色素又は(II-2)で表される色素の好ましい具体的な化合物例を下記の表1、(その1及び2)に示す。表1において、化合物例は、アニオン部とカチオン部とを組み合わせるものである。例えば、以下に、化合物No. 1とNo. 5の例を挙げて説明する。化合物No. 1 [アニオン部*

* (B-3) / カチオン部 (C-1)] で示される化合物例、及び化合物No. 5 [アニオン部 (B-3) / カチオン部 (C-22)] で示される化合物例は、それぞれ下記の式で示される。

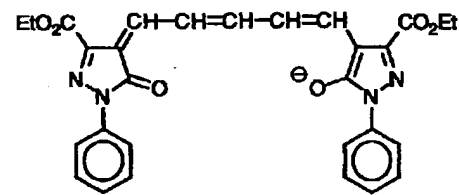
【0160】

【化76】

85

86

(化合物No.1)

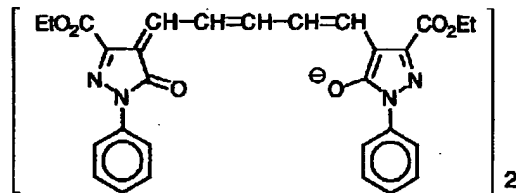


B-3

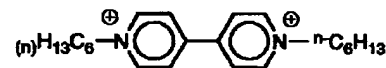


C-1

(化合物No.5)



B-3



C-22

なお、化合物No. 2～No. 4、及び化合物No. 6 *【0161】

以降の化合物例についても同様な意味である。 *20【表15】

表15(その1)

| 色素 | | | 色素 | | |
|----|-------|-------|----|-------|-------|
| 番号 | アニオン部 | カチオン部 | 番号 | アニオン部 | カチオン部 |
| 1 | B-3 | C-1 | 2 | B-3 | C-2 |
| 3 | B-3 | C-8 | 4 | B-3 | C-17 |
| 5 | B-3 | C-22 | 6 | B-3 | C-41 |
| 7 | B-3 | C-46 | 8 | B-3 | C-51 |
| 9 | B-3 | C-53 | 10 | B-6 | C-1 |
| 11 | B-6 | C-3 | 12 | B-6 | C-8 |
| 13 | B-6 | C-17 | 14 | B-6 | C-22 |
| 15 | B-6 | C-41 | 16 | B-6 | C-46 |
| 17 | B-6 | C-51 | 18 | B-6 | C-53 |
| 19 | B-9 | C-51 | 20 | B-11 | C-51 |
| 21 | B-20 | C-1 | 22 | B-20 | C-3 |
| 23 | B-20 | C-8 | 24 | B-20 | C-17 |
| 25 | B-20 | C-22 | 26 | B-20 | C-41 |
| 27 | B-20 | C-46 | 28 | B-20 | C-51 |
| 29 | B-20 | C-53 | 30 | B-21 | C-51 |

【0162】

※ ※【表16】

表15(その2)

| 色素 | | | 色素 | | |
|----|-------|-------|----|-------|-------|
| 番号 | アニオン部 | カチオン部 | 番号 | アニオン部 | カチオン部 |
| 31 | B-25 | C-51 | 32 | B-27 | C-51 |
| 33 | B-40 | C-1 | 34 | B-40 | C-8 |
| 35 | B-40 | C-51 | 36 | B-40 | C-53 |

87

88

| | | | |
|---------|------|---------|------|
| 37 B-41 | C-20 | 38 B-41 | C-51 |
| 39 B-41 | C-53 | 40 B-42 | C-51 |
| 41 B-53 | C- 3 | 42 B-53 | C- 8 |
| 43 B-53 | C-17 | 44 B-53 | C-22 |
| 45 B-53 | C-51 | 46 B-55 | C-51 |
| 47 B-61 | C-22 | 48 B-61 | C-51 |
| 49 B-61 | C-53 | 50 B-62 | C-51 |
| 51 B-64 | C-51 | 52 B-66 | C- 1 |
| 53 B-66 | C- 3 | 54 B-66 | C- 8 |
| 55 B-66 | C-17 | 56 B-66 | C-22 |
| 57 B-66 | C-41 | 58 B-66 | C-46 |
| 59 B-66 | C-51 | 60 B-66 | C-53 |

【0163】

* * 【表17】
表15 (その3)

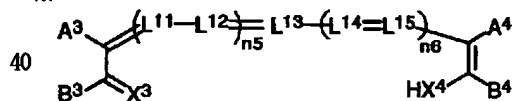
| 色素 番号 | アニオン部 | カチオン部 | 色素 番号 | アニオン部 | カチオン部 |
|----------|-------|-------|----------|-------|-------|
| 61 B-70 | C- 3 | | 62 B-70 | C- 8 | |
| 63 B-70 | C-35 | | 64 B-70 | C-51 | |
| 65 B-70 | C-53 | | 66 B-71 | C-30 | |
| 67 B-71 | C-51 | | 68 B-75 | C-22 | |
| 69 B-76 | C-22 | | 70 B-82 | C- 3 | |
| 71 B-82 | C-22 | | 72 B-82 | C-30 | |
| 73 B-82 | C-51 | | 74 B-87 | C- 3 | |
| 75 B-87 | C-22 | | 76 B-87 | C-30 | |
| 77 B-87 | C-51 | | 78 B-92 | C-51 | |
| 79 B-94 | C-51 | | 80 B-95 | C-22 | |
| 81 B-95 | C-51 | | 82 B-97 | C-22 | |
| 83 B-98 | C-22 | | 84 B-101 | C-22 | |
| 85 B-101 | C-29 | | 86 B-102 | C-41 | |
| 87 B-102 | C-46 | | 88 B-110 | C-51 | |
| 89 B-121 | C-51 | | 90 B-129 | C-51 | |
| 91 B-133 | C-51 | | 92 B-152 | C-51 | |
| 93 B-158 | C-51 | | 94 B-115 | C-22 | |

【0164】本発明に係る一般式 (II-1) および一般式 (II-2) で表される、オニウムイオンを持つ色素は、下記一般式 (V-1) および一般式 (V-2) で表される色素のアルカリ金属塩 (例、Li 塩、Na 塩、K 塩など)、アンモニウム塩 (NH_4^+ 塩)、あるいはトリエチルアンモニウム塩 (Et_3NH^+ 塩) などの塩化合物と、下記一般式 (VI) で表されるオニウム塩との水または有機溶媒中 (メタノール、エタノール、イソプロパノール、ジメチルホルムアミドなど) における塩交換反応によって容易に合成できる。

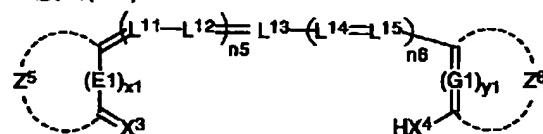
【0165】

【化77】

※一般式(V-1)



一般式(V-2)



【0166】式中、 A^3 、 A^4 、 B^3 及び B^4 は、それぞれ前述した一般式 (II-1) 又は一般式 (II-2) における A^1 と同義である。また、 Z^5 及び Z^6 、 L^{11} 、

L^{12} 、 L^{13} 、 L^{14} 及び L^{15} 、 X^3 及び X^4 、 $E1$ 及び $G1$ 、 $n5$ 及び $n6$ 、そして $x1$ 及び $y1$ のそれぞれにおいても同様に、それぞれ前述した一般式(II-1)又は一般式(II-2)における、 Z^3 、 L^6 、 X^1 、 E 、 $n3$ 、そして x のそれぞれと同義である。

一般式(VI)： $MX^r \cdot k/rX^{r-}$

式中、 X^{r-} は陰イオンを表し、 r は1以上(好ましくは1~4、更に好ましくは1~2)の整数を表す。陰イオンとしては、例えば、ハライドイオン(Cl^- 、 Br^- 、 I^-)、スルホナートイオン($CH_3SO_3^-$ 、 p -トルエンスルホナートイオン、ナフタレン-1,5-ジスルホナートイオン)、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、及び PF_6^- を挙げることができる。

【0167】なお、一般式(V-1)および一般式(V-2)で表される色素は、一般に該当する活性メチレン化合物(例、ヒラズロン、チオバルビツール酸、バルビツール酸、インダンジオン、ヒドロキシフェナレンオン等)とメチン染料にメチン基またはポリメチン基を導入するためのメチン源との縮合反応によって合成することができる。この種の化合物についての詳細は、特公昭39-22069号、同43-3504号、同52-38056号、同54-38129号、同55-10059号、同58-35544号、特開昭49-99620号、同52-92716号、同59-16834号、同63-316853号、及び同64-40827号各公報、及び特願平8-276829号、同9-76487号の各明細書、並びに英国特許第1133986号、米国特許第3247127号、同4042397号、同4181225号、同5213956号、及び同5260179号の各明細書を参照することができる。具体的には、トリメチン鎖の導入には、トリメトキシプロペン、1,1,3,3-テトラメトキシプロパンまたはマロンアルデヒドジアニル塩酸塩(あるいはこれらの誘導体)等が、またペンタメチン鎖の導入には、グルタコンアルデヒドジアニル塩酸塩または1-(2,4-ジニトロフェニル)-ピリジニウムクロリド(あるいはこれらの誘導体)等がそれぞれ使用される。

【0168】本発明に係る上記一般式(II-1)で示される色素または一般式(II-2)で示される色素は、それぞれ単独で用いてもよいし、あるいは二種以上を併用してもよい。また一般式(II-1)で示される色素と、一般式(II-2)で示される色素とを組み合わせて用いてもよい。前記一般式(I)で表される色素と、前記一般式(II-1)で示される色素又は一般式(II-2)で表される色素との混合比率は、一般式(I)で表される色素1重量部に対して一般式(II-1)で示される色素又は一般式(II-2)で表される色素が0.01~100重量部であることが好ましく、更に好ましくは、0.1~100重量部である。

【0169】本発明では、前記一般式(I)で表される

色素と、前記一般式(II-1)で示される色素または一般式(II-2)で表される色素以外の色素を更に併用してもよい。これらの色素としては、例えば、メロシアン系色素、フタロシアン系色素、ビリリウム系色素、スクアリウム系色素、アズレニウム系色素、ナフトキノ系色素、アントラキノ系色素、インドフェノール系色素、インドアニリン系色素、アミニウム系・ジインモニウム系色素およびピラン系色素などを挙げることができる。

10 【0170】本発明の光情報記録媒体は、前記一般式(I)で表される色素と、前記一般式(II-1)で表される色素または一般式(II-2)で表される色素を含む記録層が基板上に設けられてなるものである。本発明の光情報記録媒体は、所謂CD-R型の光情報記録媒体、あるいはDVD-R型の光情報記録媒体として構成することができる。CD-R型の光情報記録媒体として構成する場合には、トラックピッチが1.4~1.6 μ mのプレグループが形成された、厚さが1.2mmの円盤状透明基板に本発明に係る色素を含有した記録層を設けた構成とすることが好ましい。また、DVD-R型の光情報記録媒体として構成する場合には、トラックピッチが0.6~0.9 μ mのプレグループが形成された、厚さが0.6mmの円盤状透明基板に本発明に係る色素を含有した記録層を設けた構成とすることが好ましい。上記のいずれの形態の光情報記録媒体においても、記録層の上に更に反射層が設けられていることが好ましく、更に反射層の上には、保護層が設けられていることが好ましい。

30 【0171】上記DVD-R型の光情報記録媒体は、具体的には以下の二つの形態で構成されていることが好ましい。

(1)トラックピッチが0.6~0.9 μ mのプレグループが形成された、厚さが0.6 \pm 0.1mmの円盤状透明基板の該プレグループが設けられている側の表面に、本発明に係る、一般式(I)で表される色素と、本発明に係る、一般式(II-1)で表される色素又は(II-2)で表される色素とを含む記録層が設けられてなる二枚の積層体をそれぞれの記録層が内側となるように接合してなる光情報記録媒体。

40 (2)トラックピッチが0.6~0.9 μ mのプレグループが形成された、厚さが0.6 \pm 0.1mmの円盤状透明基板の該プレグループが設けられている側の表面に、本発明に係る、一般式(I)で表される色素と、本発明に係る、一般式(II-1)で表される色素又は(II-2)で表される色素とを含む記録層が設けられてなる積層体と、該積層体の基板と略同じ直径の円盤状透明基板とを、それぞれの記録層が内側となるように接合してなる光情報記録媒体。なお、上記の形態の光情報記録媒体においても、記録層の上に更に反射層が設けられていることが好ましく、更に反射層の上には、保護層(接着

剤により形成される層)が設けられていることが好ましい。

【0172】本発明の光情報記録媒体の製造方法について説明する。本発明のCD-R型の光情報記録媒体は、例えば、以下に述べるような方法により製造することができる。なお、DVD-R型の光情報記録媒体においても基本的には、CD-R型と同様な方法で製造することができる。以下では、CD-R型の光情報記録媒体の製造方法を中心に説明する。基板は、従来の光情報記録媒体の基板として用いられている各種の材料から任意に選択することができる。基板材料としては、例えば、ガラス；ポリカーボネート；ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリ塩化ビニル、塩化ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；エポキシ樹脂；アモルファスポリオレフィン及びポリエステル等を挙げることができ、所望によりそれらを併用してもよい。上記材料の中では、耐湿性、寸法安定性および価格などの点からポリカーボネートが好ましい。これらの材料は、レーザ光が透過し得る材料が選ばれるが、透過率は、好ましくは、70～100%である。CD-R型では、厚さが1.2mmで直径が120mmの透明基板が、そしてDVD-R型では、厚さが0.6mmで直径が120mmあるいは厚さが0.6mmで直径が80mmの透明基板がそれぞれ用いられる。

【0173】記録層が設けられる側の基板表面には、平面性の改善および接着力の向上および記録層の变质防止などの目的で、下塗層が設けられてもよい。下塗層の材料としては例えば、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸・メタクリル酸共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、N-メチロールアクリルアミド、スチレン・ビニルトルエン共重合体、クロルスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル・塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の高分子物質；およびシランカップリング剤などの表面改質剤をあげることができる。下塗層は、上記物質を適当な溶剤に溶解または分散して塗布液を調製したのち、この塗布液をスピンコート、ディップコート、エクストルージョンコートなどの塗布法により基板表面に塗布することにより形成することができる。下塗層の層厚は一般に0.005～20μmの範囲にあり、好ましくは0.01～10μmの範囲である。

【0174】また、基板（または下塗層）上には、トラック用溝またはアドレス信号等の情報を表す凹凸（プレグルーブ）が形成されていることが好ましい。このプレグルーブは、ポリカーボネートなどの樹脂材料を射出成形あるいは押出成形する際に直接基板上に形成されることが好ましい。なお、プレグルーブは、CD-R

型、あるいはDVD-R型に応じて所定のトラックピッチとなるように形成される。またプレグルーブの形成を、プレグルーブ層が設けられることにより行ってもよい。プレグルーブ層の材料としては、アクリル酸のモノエステル、ジエステル、トリエステルおよびテトラエステルのうち少なくとも一種のモノマー（またはオリゴマー）と光重合開始剤との混合物を用いることができる。プレグルーブ層の形成は、例えば、まず精密に作られた母型（スタンパー）上に上記のアクリル酸エステルおよび重合開始剤からなる混合液を塗布し、さらにこの塗布液層上に基板を載せたのち、基板または母型を介して紫外線を照射することにより塗布層を硬化させて基板と塗布層とを固着させる。次いで、基板を母型から剥離することにより得ることができる。プレグルーブ層の層厚は、一般に0.05～100μmの範囲にあり、好ましくは、0.1～50μmの範囲である。

【0175】プレグルーブの深さは300～2000Åの範囲にあることが好ましく、またその半値幅は、0.2～0.9μmの範囲にあることが好ましい。またプレグルーブ層の深さを1500～2000Åの範囲にすることにより反射率をほとんど低下させることなく感度を向上させることができ、特に好ましい。従って、このような形成された光ディスクは、高い感度を有することから、低いレーザパワーでも記録が可能となり、これにより安価な半導体レーザの使用が可能となる、あるいは半導体レーザの使用壽命を延ばすことができる。

【0176】基板上（又は下塗層）の表面（プレグルーブが形成されている場合には、その表面上）には、本発明に係る、前記一般式（I）で表される色素と、前記一般式（II-1）で表される色素又は一般式（II-2）で表される色素とを含む記録層が設けられる。なお、記録層には、耐光性を向上させるために一重項酸素クエンチャーとして知られる種々の化合物を含有することができる。一重項酸素クエンチャーの具体例は、既に公知の特許明細書等の刊行物に記載されている。例えば、特開昭58-175693号、同59-81194号、同60-18387号、同60-19586号、同60-19587号、同60-35054号、同60-36190号、同60-36191号、同60-44554号、同60-44555号、同60-44389号、同60-44390号、同60-54892号、同60-47069号、同63-209995号、特開平4-25492号、特公平1-38680号、同6-26028号、ドイツ特許350399号、及び日本化学会誌（1992年10月号第1141頁）等を挙げることができる。

【0177】記録層の形成は、本発明に係る前記の一般式（I）で表される色素と、前記一般式（II-1）で表される色素又は一般式（II-2）で表される色素、更に所望によりクエンチャー、結合剤などを溶剤に溶解して塗布液を調製し、次いでこの塗布液を基板表面に塗布し

て塗膜を形成したのち乾燥することにより行うことができる。記録層形成用の塗布液の溶剤としては、酢酸ブチル、セロソルブアセテートなどのエステル；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；ジクロルメタン、1, 2-ジクロルエタン、クロロホルムなどの塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミドなどのアミド；シクロヘキサンなどの炭化水素；テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル；エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール；2, 2, 3, 3-テトラフロロプロパノールなどのフッ素系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などを挙げることができる。上記溶剤は使用する化合物の溶解性を考慮して単独または二種以上組み合わせて用いることができる。塗布液中にはさらに酸化防止剤、UV吸収剤、可塑剤、潤滑剤などの各種の添加剤を目的に応じて添加してもよい。

【0178】結合剤を使用する場合に結合剤の例としては、例えばゼラチン、セルロース誘導体、デキストラン、ロジン、ゴムなどの天然有機高分子物質；およびポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル・ポリ酢酸ビニル共重合体等のビニル系樹脂；ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチルなどのアクリル樹脂；ポリビニルアルコール、塩素化ポリエチレン、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂、ゴム誘導体、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の熱硬化性樹脂の初期縮合物などの合成有機高分子を挙げることができる。記録層の材料として結合剤を併用する場合に、結合剤の使用量は、色素1重量部に対して一般に10重量部以下であり、好ましくは5重量部以下である。このようにして調製される塗布液の濃度は一般に0.01~10重量%の範囲にあり、好ましくは0.1~5重量%の範囲にある。

【0179】塗布方法としては、スプレー法、スピンコート法、ディップ法、ロールコート法、ブレードコート法、ドクターロール法、スクリーン印刷法などを挙げることができる。記録層は単層でも重層でもよい。記録層の層厚は一般に20~500nmの範囲にあり、好ましくは50~300nmの範囲にある。また、記録層は基板の片面のみならず両面に設けられていてもよい。

【0180】上記記録層の上に、情報の再生時における反射率の向上の目的で、光反射層が設けられる。光反射層の材料である光反射性物質はレーザ光に対する反射率が高い物質であり、その例としては、Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、G

a、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Biなどの金属及び半金属、及びステンレス鋼を挙げることができる。これらのうちで好ましいものは、Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Alおよびステンレス鋼である。これらの物質は単独で用いてもよいし、あるいは二種以上の組み合わせで、または合金として用いてもよい。光反射層は、例えば上記反射性物質を蒸着、スパッタリングまたはイオンプレーティングすることにより記録層の上に形成することができる。光反射層の層厚は一般には10~300nmの範囲にあり、好ましくは50~200nmの範囲である。

【0181】光反射層の上には、記録層などを物理的および化学的に保護する目的で保護層が設けられていることが好ましい。この保護層は、基盤の記録層が設けられていない側にも耐傷性、耐湿性を高める目的で設けられてもよい。保護層に用いられる材料としては、例えば、SiO、SiO₂、MgF₂、SnO₂、Si₃N₄などの無機物質、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等の有機物質を挙げることができる。保護層は、たとえばプラスチックの押出加工で得られたフィルムを接着層を反射層上及び/または基板上にラミネートすることにより形成することができる。あるいは真空蒸着、スパッタリング、塗布等の方法により設けられてもよい。また、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の場合には、これらの適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのち、この塗布液を塗布し、乾燥することによっても形成することができる。UV硬化性樹脂の場合には、溶剤を用いることなく、もしくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製したのちこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによっても形成することができる。これらの塗布液中には、更に帯電防止剤、酸化防止剤、UV吸収剤等の各種添加剤を目的に応じて添加してもよい。保護層の層厚は一般には0.1~100μmの範囲にある。

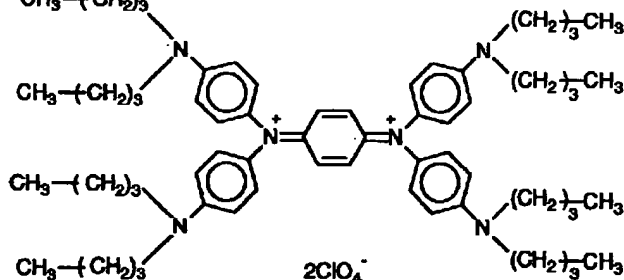
【0182】本発明の光情報記録媒体は、上述した構成からなる単板であってもよいが、あるいは更に上記構成を有する二枚の基板を記録層が内側となるように向かい合わせ、接着剤等を用いて接合することにより、貼り合わせタイプの記録媒体を製造することもできる。あるいはまた、二枚の円盤状基板のうち少なくとも一方に上記構成を有する基板を用いて、リング状内側スペーサとリング状外側スペーサとを介して接合することにより、エアースاندイッチタイプの記録媒体を製造することができる。CD-R型の光情報記録媒体は上記のような方法で製造することができる。また、上記のようにして製造した、基板上に記録層、及び反射層、そして所望により保護層を設けた二枚の積層体を各々の記録層が内側となるように接着剤で貼り合わせることににより、二つの記録層を持つDVD-R型の光情報記録媒体を製造することができる。また、上記のようにして得られた積層体と、該積層体の基板と略同じ直径の円盤状保護基板とを記録

層が内側となるように接着剤で貼り合わせることで、片面のみに記録層を持つDVD-R型の光情報記録媒体を製造することができる。

【0183】本発明の情報記録方法は、上記光情報記録媒体を用いて、例えば、次のように行われる。光情報記録媒体を定線速度（CDフォーマットの場合は1.2～1.4m/秒の1倍速）または定角速度にて回転させながら、あるいは更に4倍速以上の高速度で回転させながら、基板側から半導体レーザー光などの記録用の光を照射する。この光の照射により、記録層と反射層との界面に空洞を形成（空洞の形成は、記録層または反射層の変形、あるいは両層の変形を伴って形成される）するか、基板が肉盛り変形する、あるいは記録層に変色、会合状態の変化等により屈折率が変化することにより情報が記録されと考えられる。記録光としては500nm～850nmの範囲の波長を有する半導体レーザービームが用いられる。このレーザービームの波長は好ましくは500nm以上、800nm以下である。そしてCD-Rに適したレーザービームの波長は750～850nm（更に好ましくは、770～795nm、特に775～790nm）の範囲にあることが好ましい。またはDV

D-Rに適したレーザービームの波長は600～700*

光退色防止剤(A)



【0187】上記塗布液は、本発明に係る前記一般式（I）で表される色素及びその重量の10重量%に相当する量の一般式（II-1）で表される色素又は（II-2）で表される色素、そしてこれらの色素の全重量の10重量%に相当する量の上記式で示される光退色防止剤（A）を、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールに溶解することにより、調製した。得られた塗布液中の色素の濃度は、2.5重量%であった。この塗布液を、表面にスパイラルプレグルーブ（トラックピッチ：1.6μm、プレグルーブ幅：0.4μm、プレグルーブ深さ：0.17μm）が射出成形により形成されたポリカーボネート基板（直径：120mm、厚さ：1.2mm）のそのプレグルーブが設けられた面に、スピコートにより塗布し、記録層を形成した。記録層の厚さは、プレグルーブ内で約200nmであった。

※

表18

*nm（更に好ましくは、620～680nm、特に630～645nm）の範囲にあることが好ましい。なお、本発明の光情報記録媒体は、10mW以下の記録パワーで記録することができる。上記のように記録された情報の再生は、光情報記録媒体を上記と同一の定線速度、あるいは更に4倍速以上の高速度で回転させながら記録時と同じ波長を持つ半導体レーザー光を基板側から照射して、その反射光を検出することにより行うことができる。

10 【0184】

【実施例】以下に、本発明の実施例及び比較例を記載する。

【0185】[実施例1～8]及び[比較例1～2]

下記の表18に示されるように、本発明に係る前記一般式（I）で表される色素、及び一般式（II-1）で表される色素または（II-2）で表される色素を組み合わせることで記録層形成用塗布液を調製した。なお、表18に示される色素番号は、それぞれ前記一般式（I）で表される色素、及び一般式（II-1）で表される色素または（II-2）で表される色素の具体例の番号に該当する。

20 【0186】

【化78】

※【0188】次に、記録層上にAuをスパッタして、厚さ約100nmのAuからなる光反射層を形成した。更に光反射層上にUV硬化性樹脂（UV硬化剤3070、スリーボンド社製）を塗布し、紫外線を照射して層厚3μmの保護層を形成した。以上の工程により本発明に従うCD-R型の光情報記録媒体（以下、サンプル）を得た。

40

【0189】[光情報記録媒体としての評価] サンプルに、記録機OMT2000（パスステック社製/記録光：波長780nmの半導体レーザー光）を用いて4倍速で、3Tと11TのEFM信号を記録した。そして最適記録パワーにおける変調度及びジッターを測定した。得られた評価結果を表18に示す。

【0190】

【表18】

97

98

| | 一般式 (I)の 色素番号 | 一般式(II-1) 又は(II-2) の色素番号 | 記録パワー 7mWにおける 変調度(%) | ジッター(ns) 3T 11T | |
|------|---------------------|--------------------------------|----------------------------|-------------------------|------|
| 実施例1 | I-1 | 5 | 67 | 8.2 | 8.5 |
| 実施例2 | I-1 | 8 | 68 | 8.1 | 8.4 |
| 実施例3 | I-1 | 69 | 68 | 8.0 | 8.4 |
| 実施例4 | I-1 | 82 | 66 | 8.3 | 8.5 |
| 実施例5 | I-5 | 5 | 67 | 8.2 | 8.5 |
| 実施例6 | I-5 | 71 | 70 | 7.2 | 7.4 |
| 実施例7 | I-12 | 94 | 68 | 8.0 | 8.0 |
| 実施例8 | I-13 | 5 | 67 | 8.2 | 8.5 |
| 比較例1 | I-5 | - | 60 | 10.2 | 11.0 |
| 比較例2 | I-12 | - | 62 | 11.0 | 11.5 |

【0191】上記表18の結果から、一般式(I)で表される色素と、一般式(II-1)で表される色素又は一般式(II-2)で表される色素とを含有する記録層を持つ本発明に係るサンプルの場合(実施例1~8)には、一般式(I)で表される色素のみを含有する記録層を持つ比較用のサンプルの場合(比較例1~2)に比べて、高い変調度でかつ低いジッター値が示されていることから、記録感度が高く、また4倍速の高速モードにおいても信号に誤りが少なく、従って本発明のサンプルは、高速記録に適していることが明らかである。

【0192】[実施例9~11]及び[比較例3]

下記の表19に示されるように、本発明に係る前記一般式(I)で表される色素、及び一般式(II-1)で表される色素または(II-2)で表される色素を組み合わせ、記録層形成用塗布液を調製した。なお、表19に示される色素番号は、それぞれ前記一般式(I)で表される色素、及び一般式(II-1)で表される色素または(II-2)で表される色素の具体例の番号に該当する。上記塗布液は、本発明に係る前記一般式(I)で表される色素及びその重量の10重量%に相当する量の一般式(II-1)で表される色素又は(II-2)で表される色素、そしてこれらの色素の全重量の10重量%に相当する量の前記で使用した光退色防止剤(A)を、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノールに溶解することにより、調製した。得られた塗布液中の色素の濃度は、2. *

*5重量%であった。この塗布液を、表面にスパイラルブ
レグループ(トラックピッチ:0.8μm、ブレグループ
幅:0.4μm、ブレグループの深さ:0.15μ
m)が射出成型により形成されたポリカーボネート基板
(直径:120mm、厚さ:0.6mm)のそのブレ
グループ側の表面に、スピンコートにより塗布し、記録層
(厚さ(グループ内):約200nm)を形成した。次
いで、記録層上に、Auをスパッタして、厚さ約100
nmの光反射層を形成し、基板上に、記録層及び光反射
層がこの順で設けられた積層体を作成した。別に、透明
なポリカーボネート基板(円盤状保護基板)(直径:1
20mm、厚さ:0.6mm)を用意した。そして上記
で得られた積層体と円盤状保護基板とを記録層が内側と
なるように接着剤(スリーボンド社製)を用いて接合さ
せた(厚さ:1.2mm)。以上の工程により本発明に
従うDVD-R型の光情報記録媒体を得た。

【0193】[光情報記録媒体としての評価]これらの
サンプルに波長635nmの半導体レーザをNA0.6
のレンズで集光し、線速3.68m/s、変調周波数4
MHzで信号を記録し、レーザーパワーを8mWで信号
を再生し、変調度のパワー依存性と最適パワーにおける
ジッターを測定した。以上の評価結果を表19に示す。

【0194】

【表19】

表19

| | 一般式 (I)の 色素番号 | 一般式(II-1) 又は(II-2) の色素番号 | 記録パワー 8mWにおける 変調度(%) | 最適パワーに おけるジッター (ns) |
|-------|---------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| 実施例9 | I-38 | 35 | 68 | 8 |
| 実施例10 | I-39 | 75 | 69 | 8 |
| 実施例11 | I-52 | 84 | 71 | 9 |

| | | | | |
|------|------|---|----|----|
| 比較例3 | I-52 | - | 61 | 12 |
|------|------|---|----|----|

【0195】上記表19の結果から、一般式(I)で表される色素と、一般式(II-1)で表される色素又は一般式(II-2)で表される色素とを含有する記録層を持つ本発明に係るサンプルの場合(実施例9~11)には、一般式(I)で表される色素のみを含有する記録層を持つ比較用のサンプルの場合(比較例3)に比べて、低い記録パワーで高い変調度が示されていることから、10 記録感度が高く、また低いジッター値が示されているこ*

*とから、高速モードにおいても信号に誤りが少なく、従って本発明のサンプルは、高速記録に適していることが明らかである。

【0196】

【発明の効果】本発明の光情報記録媒体は、高い記録感度を示し、かつ高速記録を行なっても記録信号の誤りが少ない。従って、本発明に従う光情報記録媒体は高速記録、高周波数記録に適したものである。

【手続補正書】

【提出日】平成10年1月13日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項4

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項4】トラックピッチが1.4~1.6 μ mのアレグループが形成された、厚さが1.2 μ mの円盤状透明基板上に記録層が設けられている請求項1~3のいずれかの項に記載の光情報記録媒体。

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the record approach of the optical information record medium which can write in informational, and information especially about an optical information record medium using the laser beam of a high energy consistency.

[0002]

[Description of the Prior Art] From the former, the optical information record medium (the optical disk of a write-once mold, the so-called CD-R type of optical disk) which can record the information on a limitation is known once by the laser beam. The typical structure of this type of optical disk carries out the laminating of the reflecting layer which consists of metals which consist of organic coloring matter on a transparent disc-like substrate, such as a recording layer and gold, and the protective layer of further the product made of resin to this order. And record of the information on this optical disk irradiates the laser beam (usually laser beam of the wavelength near 780nm) of a near-infrared region, carries out exoergic deformation of the recording layer locally, and is performed by making a pit form. On the other hand, reading (playback) of information usually irradiates the laser beam for record, and the laser beam of the same wavelength, and is performed by detecting the difference in the reflection factor of the part (record part) where exoergic deformation of the recording layer was carried out, and the part (non-recorded part) not deforming.

[0003] In recent years, the optical higher information record medium of recording density is called for with the spread of personal computers etc. Since a laser beam with shorter wavelength can extract a light diameter small effectively [extracting the light diameter of the laser beam irradiated small] in order to raise recording density, it is known theoretically that it is advantageous to densification. Therefore, the optical disk which development of the optical disk for performing record playback using the laser beam of short wavelength from 780nm generally used from the former is furthered, for example, is called a recordable digital videodisc (the so-called DVD-R) is proposed. the recording layer to which this optical disk consists of coloring matter on the transparent disc-like substrate 120mm or whose diameter a diameter is 80mm, and the disk which usually comes to prepare a light reflex layer and a protective layer further on a recording layer -- two sheets or this disk, and abbreviation -- it is manufactured so that it may become the structure which carries out a recording layer inside, respectively and stuck the disc-like protective group plate of the same dimension with adhesives. And by irradiating visible laser light (usually laser beam of the wavelength of the range of 600nm - 700nm), record and playback are performed and record of high density of DVD-R is enabled from the optical disk of a CD-R mold.

[0004] From the former, cyanine dye is used in the optical disk of a CD-R mold as a coloring matter compound contained in the recording layer. The example of such coloring matter has coloring matter indicated by JP,64-40382,A or the "newest applied technology of functional coloring matter" (CMC, April, 1996 issue, 6 of Chapter 3).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In recent years, development of the optical information

record medium in which record playback is possible is expected information at high speed with increase of the amount of information processing. Although it is necessary to gather 4X, 6X, 12 moreX, etc. and the linear velocity at the time of record in order to record information at high speed thus, when linear velocity was gathered and the coloring matter with which it is used or use is proposed by CD-R and DVD-R which are known until now is used The quality of a record signal deteriorates (formation of a pit faithful to the configuration of a record signal at the error of a signal etc. since for example, record sensibility is not enough becoming difficult), and problems, like a stable recording characteristic becomes is hard to be acquired arise. Therefore, the main purposes of this invention are offering the record approach of of the optical information record medium and information it being able to respond also to high-speed record and playback enough.

[0006]

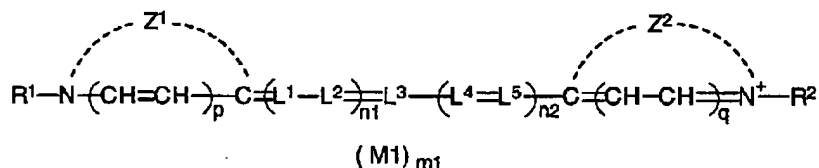
[Means for Solving the Problem] It was found out by using by research of this invention person combining the coloring matter shown by the general formula (I) as follows, and the coloring matter shown by the coloring matter shown by the general formula (II-1), and/or the general formula (II-2) that the optical information record medium which fitted high-speed record playback also in any of the postscript mold of CD-R or DVD-R can be manufactured.

[0007] This invention is in the optical information record medium with which it comes to prepare on a substrate the recording layer containing the coloring matter expressed with the following general formula (I), and the coloring matter expressed with the coloring matter and/or the general formula (II-2) which are expressed with the following general formula (II-1).

[0008]

[Formula 7]

一般式(I)

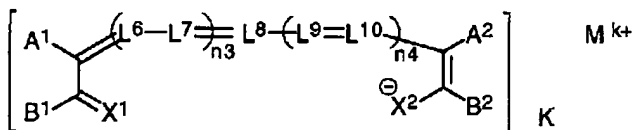


[0009] Z1 and Z2 express an atomic group required in order to form the nitrogen-containing heterocycle of 5 members or 6 members independently respectively among [type. R1 And R2 An alkyl group is expressed independently respectively. L1 and L2, L3 and L4 And L5 The methine group which may be permuted independently respectively is expressed. n1 and n2 -- each -- independent -- 0 or 1 -- expressing -- p and q -- each -- 0 or 1 are expressed independently, M1 expresses a charge neutralization counter ion, and zero or more numbers required in order for m1 to neutralize the charge in a molecule are expressed.]

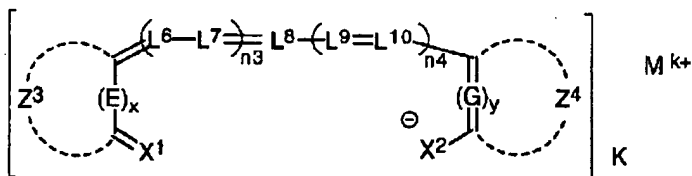
[0010]

[Formula 8]

一般式(II-1)



一般式(II-2)



[0011] A1, A2, B1, and B-2 express a substituent independently respectively among [type. Z3 And Z4

expresses an atomic group required in order to form a ring or heterocycle independently respectively. E and G -- each -- an atomic group independently, required in order to complete a conjugated-double-bond chain -- expressing -- $X1 = O, =NR$, or $=C(CN)_2$ expressing -- $X2 = O, -NR$, or $-C_2(CN)$ It expresses (however, R expresses a substituent). L6, L7, L8, and L9 L10 expresses respectively the methine group which may be permuted independently. And Mk^+ a proton or onium ion -- expressing -- n_3 and n_4 -- each -- independent -- 0, 1, or 2 -- expressing -- x and y -- each -- expressing [and] 0 or 1 independently, k expresses the integer of 1-10.]

[0012] Moreover, this invention has this recording layer also in the optical information record medium characterized by including the coloring matter expressed with said general formula (I), and the coloring matter expressed with the coloring matter and/or the general formula (II-2) which are expressed with said general formula (II-1) in the optical information record medium of a heat mode type with which a laser beam comes on a substrate to prepare the recording layer which can record informational.

[0013] Furthermore, the coloring matter by which this invention is expressed with the near front face in which this pre groove of the disc-like transparence substrate whose thickness is $0.6 \sim 0.1$ mm in which the pre groove whose track pitch is 0.6-0.9 micrometers was formed is prepared by said general formula (I). The layered product of two sheets in which it comes to prepare the recording layer containing the coloring matter expressed with the coloring matter and/or the general formula (II-2) which are expressed with said general formula (II-1) so that each recording layer may serve as the inside Or the pre groove whose track pitch is 0.6-0.9 micrometers was formed. On the near front face in which this pre groove of the disc-like transparence substrate whose thickness is $0.6 \sim 0.1$ mm is prepared The layered product to which it comes to prepare the recording layer containing the coloring matter expressed with the coloring matter expressed with said general formula (I), the coloring matter expressed with said general formula (II-1), and/or a general formula (II-2), the substrate of this layered product, and abbreviation -- it is also in the optical information record medium which joins and becomes so that a recording layer may serve as the inside in the disc-like transparence substrate of the same diameter.

[0014] Furthermore, this invention is also in the approach of irradiating the laser beam whose wavelength is 750-850nm, or the laser beam whose wavelength is 600-700nm, and recording information on the optical information record medium of the above-mentioned configuration again.

[0015] As for this invention, it is desirable that they are the following modes.

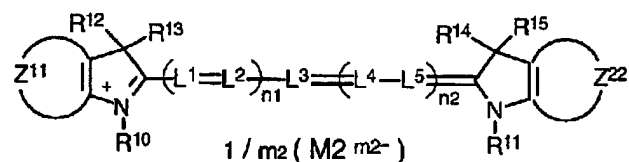
(1) the mixing ratio of the coloring matter expressed with said general formula (I), and the coloring matter expressed with the coloring matter and/or the general formula (II-2) which are expressed with said general formula (II-1) -- the coloring matter expressed with the coloring matter by which a rate is expressed with said general formula (II-1) to the coloring matter 1 weight section expressed with said general formula (I), and/or a general formula (II-2) is the 0.01 - 100 weight section (still more preferably 0.1 - 10 weight section).

(2) The coloring matter expressed with a general formula (I) is expressed with the following general formula (I-A).

[0016]

[Formula 9]

一般式(I-A)



[0017] Z11 and Z22 may have a substituent independently respectively among [type. Express an atomic group required to form the benzene ring or a naphthalene ring, and R10, R11, R12, R13, R14, and R15 express the alkyl group of carbon numbers 1-8 independently respectively. L1, L2, and L3 and L4 And L5 The methine group which may be permuted is expressed independently respectively (preferably). L2 and L3 And L4 Independently respectively A non-permuted methine group or the alkyl group of carbon

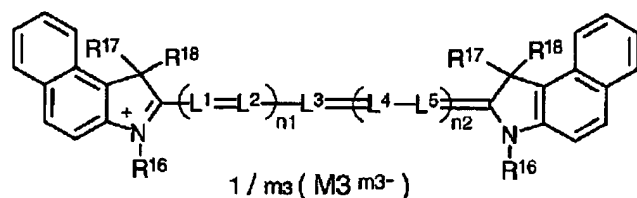
numbers 1-8, when these which are the methine groups permuted by the carbamoyl group of the aralkyl radical of carbon numbers 7-10, the aryl group of carbon numbers 6-10, a heterocycle radical, a halogen atom, or carbon numbers 1-8 are possible, you may have the substituent further. M2m2- an anion -- expressing -- m2 -- 1 or 2 -- expressing -- n1 and n2 -- each -- 0 or 1 is expressed independently. [and]]

(3) The coloring matter expressed with a general formula (I-A) is cyanine dye expressed with the following general formula (I-A -1).

[0018]

[Formula 10]

一般式(I-A-1)



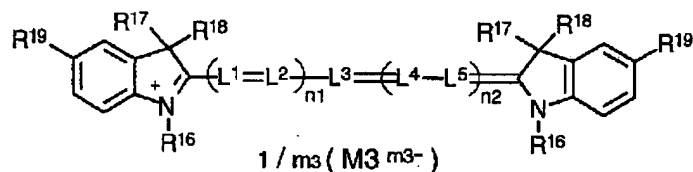
[0019] R12 and R13, [in / in respectively R10 / in / in the inside of [type and R16 / a general formula (I-A) /, and R17 and R18 / a general formula (I-A)] L1, L2, L3, and L4 And L5 L1 [in / respectively / a general formula (I-A)], L2, L3, and L4 And L5 as for m2 in a general formula (I-A), and n1 and n2, M2 and m3 are synonymous with n1 in a general formula (I-A) respectively. [in / in M3 / a general formula (I-A)]]

(4) The coloring matter expressed with a general formula (I-A) is cyanine dye expressed with the following general formula (I-A -2).

[0020]

[Formula 11]

一般式(I-A-2)



[0021] A hydrogen atom, a chlorine atom, a fluorine atom, methyl, methoxy, and ethoxy ** are among [type, and R19 is a sulfamoyl group. R16 R12 and R13, [in / in respectively R10 in a general formula (I-A), and R17 and R18 / a general formula (I-A)] L1, L2, L3, and L4 And L5 L1 [in / respectively / a general formula (I-A)], L2, L3, and L4 and L5 as for m2 in a general formula (I-A), and n1 and n2, M2 and m3 are synonymous with n1 in a general formula (I-A) respectively. [in / in M3 / a general formula (I-A)]]

[0022] (5) a general formula (II-1) -- or (II-2) set and k is 1-4.

(6) a general formula (II-1) -- or (II-2) set and k is 2.

(7) a general formula (II-1) -- or (II-2) set, and both n3 and n4 are 1, or, forn4, 1, 2, or n3 is [n3 / 1 or 2n4] 0 in zero.

(8) a general formula (II-1) -- or (II-2) -- setting -- X1 It is =O and X2 is -O.

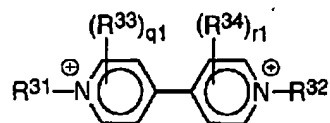
(9) a general formula (II-1) -- or (II-2) -- setting -- Z3 And Z4 the ring or heterocycle to form -- each -- they are a pyrazolone, thiobarbituric acid, barbituric acid, indanediones, or hydroxy phenalene-on independently.

(10) It sets and a general formula (II-1) or (II-2) the onium ion expressed with Mk+ is expressed with the following general formula (III).

[0023]

[Formula 12]

一般式(III)



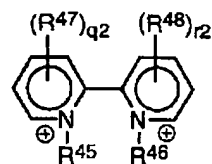
[0024] Respectively R31 and R32 independently among [type An alkyl group and an alkenyl radical, Express an alkynyl group or an aryl group and R33 and R34 express a substituent independently respectively. However, R31, R32 and R31, R33, R32 and R34, or R33 and R34 may be connected mutually respectively, and they may form a ring. q1 and r1 -- each -- two or more R33 when the integer of 0-4 is expressed independently and the both sides of q1 and r1 are two or more, and two or more R34 -- each -- even if mutually the same, you may differ.]

[0025] (11) It sets and a general formula (II-1) or (II-2) the onium ion expressed with Mk^+ is expressed with the following general formula (IV).

[0026]

[Formula 13]

一般式(IV)



[0027] Respectively R45 and R46 independently among [type An alkyl group and an alkenyl radical, Express an alkynyl group or an aryl group and R47 and R48 express a substituent independently respectively. However, R45, R46 and R45, R47, R46 and R48, or R47 and R48 may be connected mutually respectively, and they may form a ring. q2 and r2 -- each -- two or more R47 when the integer of 0-4 is expressed independently and the both sides of q2 and r2 are two or more, and two or more R48 -- each -- even if mutually the same, you may differ.]

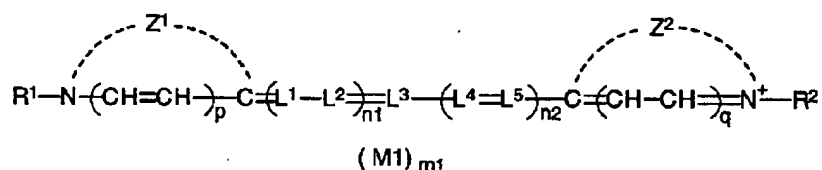
[0028]

[Embodiment of the Invention] The optical information record medium of this invention is characterized by a recording layer containing the coloring matter expressed with a general formula (I), and the coloring matter expressed with the coloring matter and/or the general formula (II-2) which are expressed with the general formula (II-1) mentioned later. First, the coloring matter (cyanine dye) expressed with a general formula (I) is explained.

[0029]

[Formula 14]

一般式(I)



[0030] It sets at an above-mentioned ceremony (I), and is Z1. And Z2 An atomic group required in order to form the nitrogen-containing heterocycle of 5 members or 6 members is expressed independently respectively. p and q express 0 or 1 independently, respectively. As for both p and q, it is desirable that it is 0. Above Z1 Or Z2 As a nucleus formed 3 and 3-dialkyl INDO renin nucleus, 3, and 3-dialkyl benzoINDO renin nucleus, A thiazole nucleus, a benzothiazole nucleus, a naphth thiazole nucleus, a thiazoline nucleus, An oxazole nucleus, a benzooxazole nucleus, a naphth oxazole nucleus, an oxazoline nucleus, A selenazole nucleus, benzoselenazole nucleus, a naphthoselenazole nucleus, a SERENAZORIN nucleus, A tetrazole nucleus, a benzotellurazole nucleus, a naphth tetrazole nucleus, a

TERURAZORIN nucleus, An imidazole nucleus, a benzimidazole nucleus, a naphth imidazole nucleus, a pyridine nucleus, a quinoline nucleus, an isoquinoline nucleus, the [4 and 5-imidazo b] quinoxaline nucleus, an OKISA diazole nucleus, a thiadiazole nucleus, a tetrazole nucleus, and a pyrimidine base can be mentioned. When the nitrogen-containing heterocycle of 5 members mentioned here or 6 members is possible, you may have the substituent (you may be a substitutional atom).

[0031] As the above-mentioned substituent, the substituent which consists of a halogen atom or a carbon atom, an oxygen atom, a nitrogen atom, a sulfur atom, and a hydrogen atom can be mentioned, for example. Specifically A halogen atom, an alkyl group, an alkenyl radical, an aralkyl radical, An aryl group, a heterocycle radical, a cyano group, a nitro group, a sulfhydryl group, a hydroxy group, An alkoxy group, an aryloxy group, an alkylthio group, an aryl thio radical, An acyloxy radical, the amino group, an alkylamino radical, a carvone amide group, A sulfonamide radical, a sulfamoylamino group, an alkoxycarbonylamino radical, An alkoxy sulfonylamino radical, an ureido radical, a thio ureido radical, an acyl group, an oxy-carbonyl group, a carbamoyl group, a sulfonyl group, a sulfinyl group, a sulfamoyl group, a carboxyl group (a salt is included), and a sulfonic group (a salt is included) can be mentioned. These may be further permuted by these substituents.

[0032] The example of the above-mentioned substituent is explained in more detail. As a halogen atom, for example, a fluorine atom, a chlorine atom, and a bromine atom can be mentioned. An alkyl group is an alkyl group which may have the straight chain, the branched chain, or the annular substituent of carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), for example, can mention methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, pentyl, 2-hydroxyethyl, 4-carboxy butyl, hexyl, octyl, benzyl, and phenethyl. An alkenyl radical is the straight chain, the branched chain, or the annular alkenyl radical of carbon numbers 2-18 (preferably carbon numbers 2-8), for example, can mention vinyl, an allyl compound, 1-propenyl, 2-pentenyl, 1, 3-swine dienyl, and 2-OKUTENIRU.

[0033] An aralkyl radical is an aralkyl radical of carbon numbers 7-10, for example, can mention benzyl. An aryl group is an aryl group which may have the substituent of carbon numbers 6-10, for example, can mention phenyl, naphthyl, 4-carboxyphenyl, 3-carboxyphenyl, 3, 5-dicarboxy phenyl, 4-methanesulfonamide phenyl, and 4-butane sulfonamide phenyl. A heterocycle radical is a heterocycle radical of the saturation of five to 6 membered-ring which consists of a carbon atom, a nitrogen atom, an oxygen atom, or a sulfur atom, or partial saturation. As for the number of the hetero atoms which constitute a ring, and the class of element, at least one may be plurality. For example, an oxazole ring, a benzooxazole ring, 5-carboxy benzooxazole ring, a thiazole ring, an imidazole ring, a pyridine ring, a sulfolane ring, a furan ring, a thiophene ring, a pyrazole ring, a pyrrole ring, a chroman ring, and a coumarin ring can be mentioned.

[0034] An alkoxy group is an alkoxy group of carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), for example, can mention methoxy and ethoxy ** propoxy and butoxy one. An aryloxy group is an aryloxy group which may have the substituent of carbon numbers 6-10, for example, can mention phenoxy and p-methoxy phenoxy. An alkylthio group is an alkylthio group of carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), for example, can mention a methylthio and ethyl thio. An aryl thio radical is an aryl thio radical of carbon numbers 6-10, for example, can mention phenylthio. An acyloxy radical is an acyloxy radical of carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), for example, can mention acetoxo, propanoyloxy, and PENTA noil oxy-** and octanoyloxy.

[0035] An alkylamino radical is an alkylamino radical of carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), for example, can mention methylamino, dimethylamino, diethylamino, dibutylamino, and octyl amino. An amide group is an amide group of carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), for example, can mention an acetamide, propanoyl amino, PENTA noil amino, octanoyl amino, octanoyl methylamino, and a benzamide. A sulfonamide radical is a sulfonamide radical of carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), for example, can mention a methanesulfon amide, an ethane sulfonamide, a propane sulfonamide, a butane sulfonamide, and benzenesulfonamide. An alkoxycarbonylamino radical is an alkoxycarbonylamino radical of carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), for example, can mention methoxycarbonylamino and ethoxycarbonylamino. An alkoxy sulfonylamino radical is an alkoxy sulfonylamino radical of carbon numbers 1-18 (preferably

carbon numbers 1-8), for example, can mention methoxy sulfonylamino and ethoxy sulfonylamino.

[0036] A sulfamoylamino group can mention for example, methyl sulfamoylamino, dimethyl sulfamoylamino, ethyl sulfamoylamino, propyl sulfamoylamino, and octyl sulfamoylamino by the sulfamoylamino group which may have the substituent of carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8). An ureido radical is an ureido radical which may have the substituent of carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), for example, can mention ureido, methyl ureido, N, and N-dimethyl ureido and octyl ureido. A thio ureido radical is a thio ureido radical which may have the substituent of carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), for example, can mention thio ureido, methylthio ureido, N, and N-dimethyl thio ureido and octylthio ureido. An acyl group is an acyl group of carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), for example, can mention acetyl, propanoyl one, and benzoyl. An alkoxy carbonyl group is an alkoxy carbonyl group of carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), for example, can mention methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, and octyloxy carbonyl.

[0037] A carbamoyl group is a carbamoyl group which may have the substituent of carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), for example, can mention carbamoyl, N, and N-dimethyl carbamoyl and N-ethyl carbamoyl. A sulfonyl group is the alkyl or the aryl sulfonyl group of carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), for example, can mention a methane sulfonyl, an ethane sulfonyl, and benzenesulphonyl. A sulfinyl group is an alkyl sulfinyl group of carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), for example, can mention methane sulfinyl, ethane sulfinyl, and octane sulfinyl. A sulfamoyl group is a sulfamoyl group which may have the substituent of carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), for example, can mention sulfamoyl, dimethyl sulfamoyl, ethyl sulfamoyl, butyl sulfamoyl, octyl sulfamoyl, and phenyl sulfamoyl.

[0038] Z1 And Z2 It is respectively desirable independently that it is 3 which is not permuted [a permutation or] and 3-dialkyl INDO renin nucleus or 3, and 3-dialkyl benzoINDO renin nucleus. Furthermore, it is Z1 preferably. And Z2 It is both 3 which is not permuted [a permutation or] and 3-dialkyl INDO renin nucleus or 3, and 3-dialkyl benzoINDO renin nucleus.

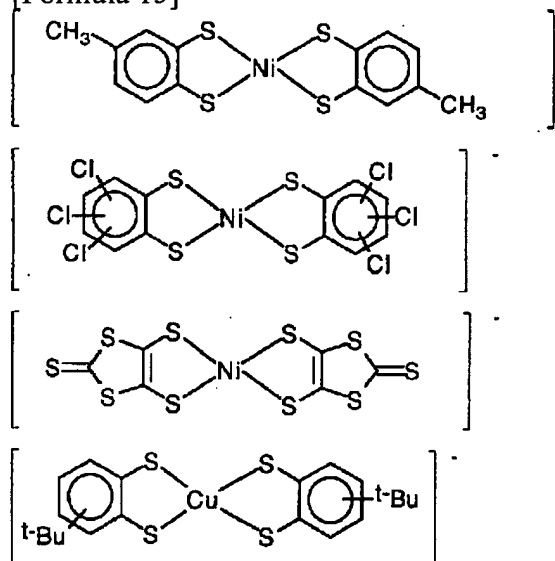
[0039] R1 And R2 An alkyl group is expressed independently respectively. R1 Or R2 It is the straight chain which is not permuted [the permutation of carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), or], branched chain, or an annular alkyl group, and the alkyl group expressed is synonymous as the substituent to what was mentioned as a substituent of nitrogen-containing heterocycle, and the desirable range is also the same. Preferably, it is the alkyl group permuted by non-permuted an alkyl group or an aryl group, a halogen atom, a hydroxy group, an alkoxy group, an acyloxy radical, an amide group, a sulfonamide radical, an alkoxy carbonyl group, a carboxyl group, or a sulfonic group. As these examples, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, Isobutyl, 2-ethylhexyl, octyl, benzyl, 2-phenylethyl, 2-hydroxyethyl, 3-hydroxypropyl, 2-carboxy ethyl, 3-carboxy propyl, 4-carboxy butyl, carboxymethyl, 2-methoxy ethyl, 2-(2-methoxyethoxy) ethyl, 2-sulfoethyl, 3-sulfopropyl, 3-sulfo butyl, 4-sulfo butyl, 2-(3-sulfo propoxy) ethyl, 2-hydroxy-3-sulfopropyl, 3-sulfo propoxyethoxy ethyl, 2-acetoxy ethyl, KARUBO methoxymethyl, and 2-methanesulfonylamino ethyl can be mentioned.

[0040] L1, L2, L3, and L4 And L5 It is no permuting or a permutation methine group independently, and as a detail of the substituent, the methine group expressed is synonymous to what was explained as a substituent of nitrogen-containing heterocycle, and the desirable range is also respectively the same. Moreover, when it has a substituent, substituents can connect, and five to 7 membered-ring may be formed, or an auxochrome and a ring can also be formed. As five to 7 membered-ring, a cyclopentene ring, 1-dimethylamino cyclopentene ring, 1-diphenylamino cyclopentene ring, a cyclohexene ring, 1-chloro cyclohexene ring, an isophorone ring, 1-morpholino cyclopentene ring, and a cyclo heptene ring can be mentioned here, for example. n1 and n2 express 0 or 1 independently respectively.

[0041] M1 expresses a charge equilibrium counter ion. A cation or an anion is sufficient as M1. As a cation, organic ion, such as alkali-metal ion, such as sodium ion, potassium ion, and a lithium ion, tetra-alkylammonium ion, and pyridinium ion, is mentioned, for example. Anions may be any of an inorganic anion or an organic anion. a halogen anion (for example, fluorine ion, a chlorine ion, and bromine ion --) sulfonate ion (for example, methansulfonic acid ion --), such as iodine ion Trifluoro methansulfonic acid

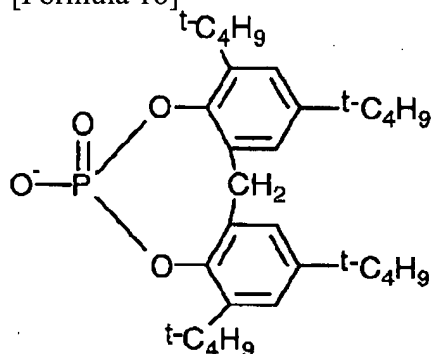
ion, methylsulfuric acid ion, p-toluenesulfonic-acid ion, p-chlorobenzene sulfonic-acid ion, 1, 3-benzene disulfon acid ion, Sulfate ion, such as 1, 5-naphthalene disulfon acid ion, 2, and 6-naphthalene disulfon acid ion, thiocyanic acid ion, perchloric acid ion, tetrafluoro way acid ion, picric-acid ion, acetic-acid ion, metal complex ion shown by the following formula : [0042]

[Formula 15]



[0043] And phosphoric-acid ion (for example, hexa fluorophosphoric acid ion, phosphoric-acid ion shown by the following formula : [0044])

[Formula 16]



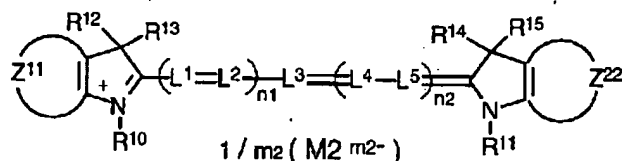
[0045] ***** -- things are made. As for an anion, it is desirable that they are monovalence or bivalence. m1 is 0, when a number (zero or more preferably the number of 0-4) required to balance a charge is expressed and it forms a salt by intramolecular. Two sorts may join together on the carbon atom of arbitration, and the coloring matter expressed with a general formula (I) may form bis-mold structure.

[0046] As for the cyanine dye expressed with a general formula (I), it is desirable that it is cyanine dye expressed with the following general formula (I-A).

[0047]

[Formula 17]

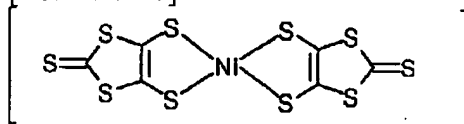
一般式(I-A)



[0048] Z11 and Z22 express respectively an atomic group required in order to form the benzene ring or the naphthalene ring which may have a substituent independently among a formula. R10, R11, R12, R13, R14, and R15 express the alkyl group of carbon numbers 1-8 independently respectively. L1, L2, L3, and L4 And L5 No permuting or a permutation methine group is expressed independently respectively (preferably). L2 and L3 And L4 Independently respectively A non-permuted methine group or the alkyl group of carbon numbers 1-8, When these which are the methine groups permuted by the carbamoyl group of the aralkyl radical of carbon numbers 7-10, the aryl group of carbon numbers 6-10, a heterocycle radical, a halogen atom, or carbon numbers 1-8 are possible, you may have the substituent further. M2m2- expresses an anion and m2 expresses 1 or 2. And n1 and n2 express 0 or 1 independently respectively.

[0049] As for the cyanine dye expressed with a general formula (I-A), it is desirable that they are the following cases. An atomic group required in order that Z11 and Z22 may form non-permuted the benzene ring or a naphthalene ring independently respectively, Or it is an atomic group required in order to form the benzene ring permuted by 1 or two radicals which are chosen from chlorine atom, fluorine atom, methyl, methoxy, and ethoxy ** and a sulfamoyl group. R10 and R11 are the alkyl groups of the carbon numbers 1-6 respectively permuted by non-permuted an alkyl group, a fluorine atom, or an alkoxy group independently. R12, R13, R14, and R15 are alkyl groups which are not permuted [of carbon numbers 1-6] independently respectively. L4 in case L2 in case L3 in case both n1 and n2 are 1, and n1 is [n2] 0 in one, and n1 is [n2] 1 in zero The alkyl group of carbon numbers 1-6 which may have a non-permuted methine group or a substituent independently respectively, It is the methine group permuted by phenyl, pyridyl, pyrimidyl, benzoxazole, or the halogen atom. M2 is perchloric acid ion, naphthalene -1, 5-disulfon acid ion, tetrafluoro way acid ion, hexa fluorophosphoric acid ion, or metal complex ion [that is shown by the following formula]: [0050].

[Formula 18]



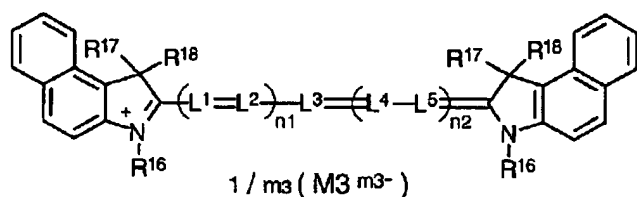
[0051] It comes out. In a general formula (I-A) the most desirable combination R10 and R11 are a non-permuted alkyl group (preferably) independently respectively. They are methyl, ethyl, propyl, isopropyl, and butyl. Respectively R12, R13, R14, and R15 independently L4 in case L2 in case L3 in case it is methyl and ethyl and both n1 and n2 are 1, and n1 is [n2] 0 in one, and n1 is [n2] 1 in zero It is the methine group respectively permuted independently by a non-permuted methine group or the chlorine atom, the bromine atom, methyl, or ethyl, and M2 is perchloric acid ion, tetrafluoro way acid ion or naphthalene -1, and 5-disulfon acid ion.

[0052] As for the coloring matter expressed with a general formula (I-A), it is still more desirable that it is cyanine dye expressed with a following general formula (I-A -1) or a following general formula (I-A -2).

[0053]

[Formula 19]

一般式(I-A-1)



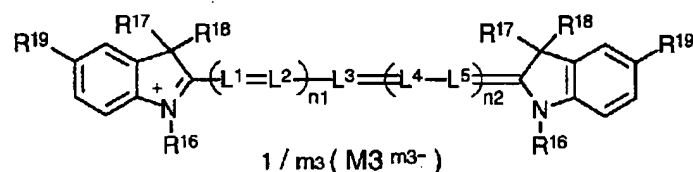
[0054] R12 [in / in respectively R10 / in / in the inside of a formula, and R16 / a general formula (I-A) /, and R17 and R18 / a general formula (I-A)], R13, L1 and L2, L3, and L4 And L5 L1 [in / respectively / a general formula (I-A)], L2, L3, and L4 And L5 As for m2 in a general formula (I-A), and n1 and n2,

M2 and m3 are synonymous with n1 in a general formula (I-A) respectively. [in / in M3 / a general formula (I-A)] Moreover, as for these, the desirable range is also the same.

[0055]

[Formula 20]

一般式(I-A-2)

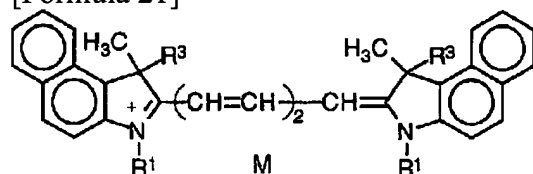


[0056] A hydrogen atom, a chlorine atom, a fluorine atom, methyl, methoxy, and ethoxy ** are among a formula, and R19 is a sulfamoyl group. R16 [moreover,] R12 [in / in respectively R10 in a general formula (I-A), and R17 and R18 / a general formula (I-A)], R13, L1 and L2, L3, and L4 And L5 L1 [in / respectively / a general formula (I-A)], L2, L3, and L4 And L5 As for m2 in a general formula (I-A), and n1 and n2, M2 and m3 are synonymous with n1 in a general formula (I-A) respectively. [in / in M3 / a general formula (I-A)] Moreover, as for these, the desirable range is also the same.

[0057] The concrete example of a compound of cyanine dye expressed with the general formula (I) concerning this invention is indicated below.

[0058]

[Formula 21]

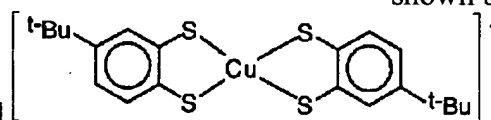


[0059]

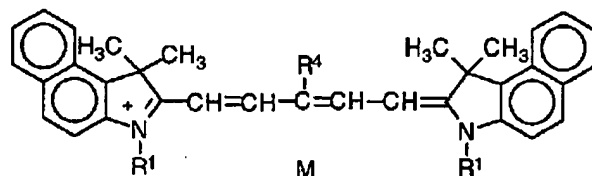
[Table 1]

Table 1 ----- coloring matter number R1 R3 M -----
 I-1 CH3 CH3 ClO4- I-2 CH3 C two H5 ClO4- I-3 C two H5 CH3 PF6- I-4 n-C3 H7CH3 CF3 SO3- I-5
 n-C four H9 CH3 ClO4- I-6 CH3 CH3 One half [Naphthalene -1, 5-JI sulfonic-acid ion]
 I-7 CH3 CH3 BF4- I-8 CH3 CH3 Para toluenesulfonic acid ion I-9 CH2CH2 (CH3) CH3 ClO4- I-10
 CH2CHOC2H5 CH3 ClO4- I-11 CH3 CH3 Ion ----- shown by the notes 1

following formula [0060] notes 1): [Formula 22]



[0061]



[Formula 23]

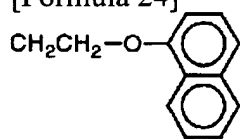
[0062]

[Table 2]

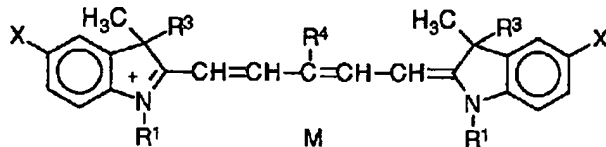
Table 2 ----- coloring matter number R1 R4 M -----
 I-12 CH3 CH3 ClO4- I-13 CH3 CH3 One half [Naphthalene -1, 5-JI sulfonic-acid ion]
 I-14 n-C four H9 CH3 ClO4- I-15 CH3 CH3 BF4- I-16 CH3 - CH2Ph ClO4- I-17 CH3 Ph ClO4- I-18
 CH3 4-pyridyl ClO4- I-19 CH3 2-benzooxazole ClO4- I-20 CH3 Br ClO4- I-21 CH3 Cl Para

toluenesulfonic acid ion I-22 CH₂CO₂C₂H₅ H Para toluenesulfonic acid ion The I-23 notes 2 following type H para toluenesulfonic acid ion Radical ----- shown [0063] notes 2):

[Formula 24]



[0064]

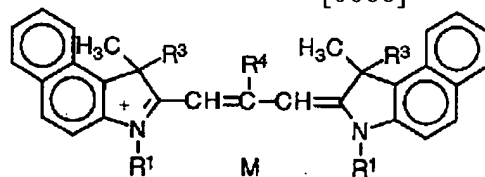


[Formula 25]

[0065]

[Table 3]

Table 3 ----- coloring matter number R1 R3 R4 X M -----
 ----- I-24 CH3 CH3 H H ClO4- I-25 n-C3H7 CH3 H H BF4- I-26 CH3 CH3CH3 H ClO4- I-27 CH3
 CH3 PhH ClO4- I-28 CH3 CH3 HCl ClO4- I-29 CH3 CH3 H OCH3 ClO4- I-30 CH3 CH3HSO2 NH2
 ClO4- I-31 CH3 CH3 CH3 HI- I-32 n-C4H9 C two H5 H H BF4- I-33 n-C4H9C two H5 4-pyrimidyl Cl
 ClO4 - ----- [0066]



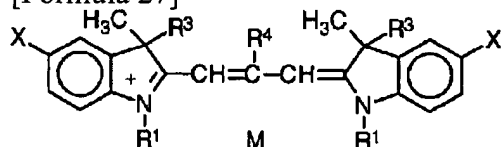
[Formula 26]

[0067]

[Table 4]

Table 4 ----- A compound number R1 R3 R4 M -----
 I-34 CH3 CH3 H ClO4- I-35 CH3 C two H5 H ClO4- I-36 C two H5 CH3 H PF6 - I-37 n-C3H7 CH3 H
 CF3 SO3- I-38 n-C4H9 CH3 H ClO4- I-39 CH3 CH3 H One half [Naphthalene -1, 5-II sulfonic-acid
 ion]
 I-40 CH3 CH3 H BF4- I-41 CH3 CH3 H Para toluenesulfonic acid ion I-42 CH2CH2 (CH3) CH3 H
 ClO4- I-43 CH2CH2OC2H5 CH3 H ClO4- I-44 CH3 CH3 CH3 ClO4- I-45 CH3 CH3 Cl ClO 4-I-46 n-
 C4H9 CH3 Br BF4 - ----- [0068]

[Formula 27]

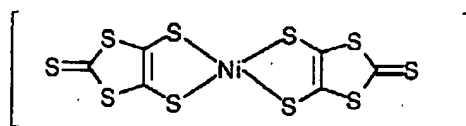


[0069]

[Table 5]

Table 5 ----- A compound number R1 R3 R4 X M -----
 -- I-47 CH3 CH3 H H PARATORUENSURU Phone acid ion I-48 CH3 C2H5 H H ClO4- I-49 n-C3H7
 CH3 CH3H ClO4- I-50 C2 H5CH3 -CH2Ph H ClO4- I-51 n-C3H7CH3 H H BF4- I-52 n-C4H9 CH3 H
 Cl ClO4- I-53 n-C3H7 CH3 H OCH3 ClO4- I-54 CH2CH2 (CH3) CH3 H SO2NH2 ClO4-I-55CH3
 CH3 H H It is shown by the notes 3 following type. Ion ----- [0070] notes 3):

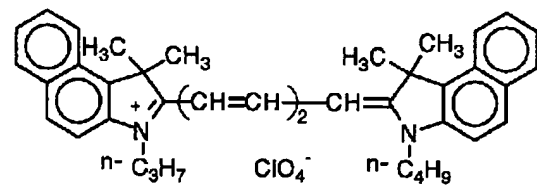
[Formula 28]



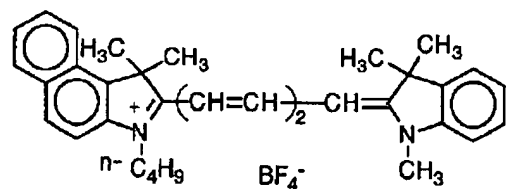
[0071]

[Formula 29]

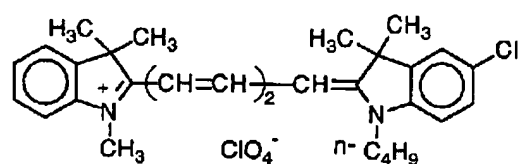
I-56



I-57



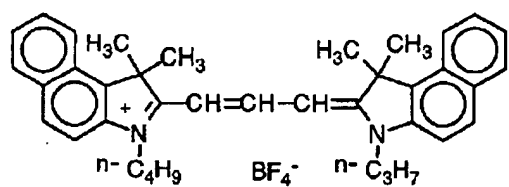
I-58



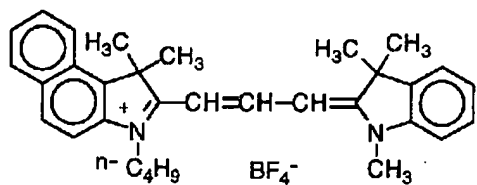
[0072]

[Formula 30]

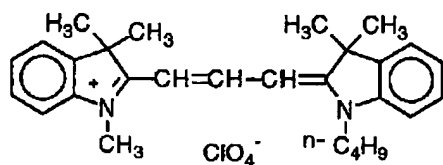
I-59



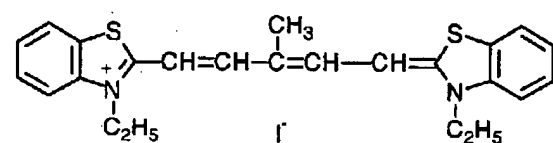
I-60



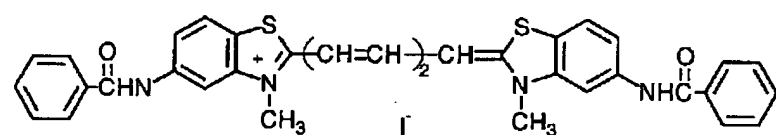
I-61



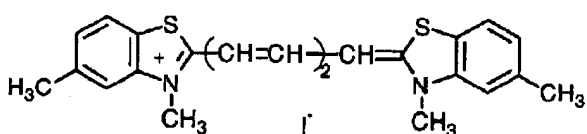
I-62



I-63



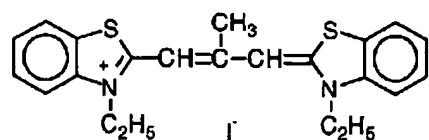
I-64



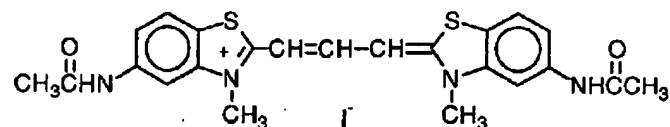
[0073]

[Formula 31]

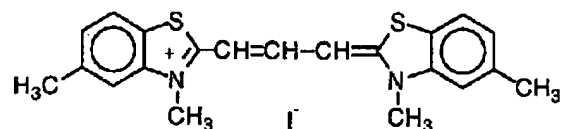
I-65



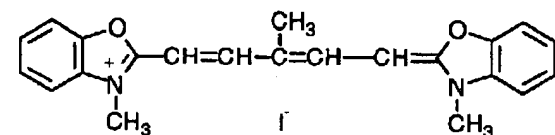
I-66



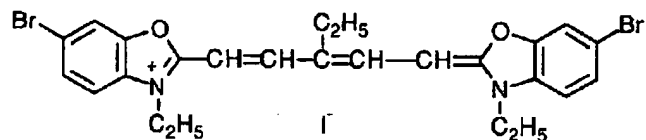
I-67



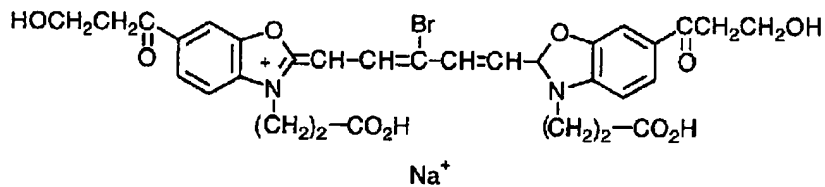
I-68



I-69



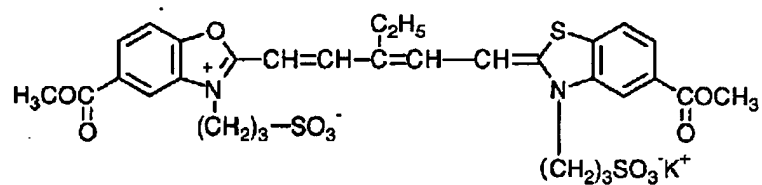
I-70



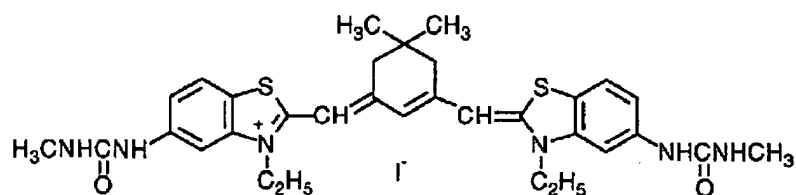
[0074]

[Formula 32]

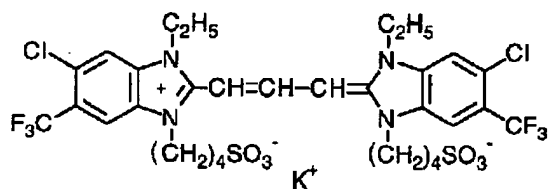
I-71



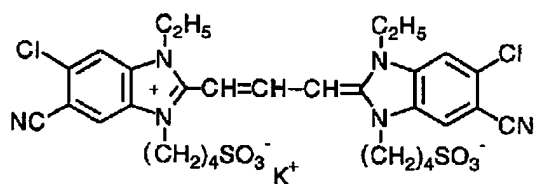
I-72



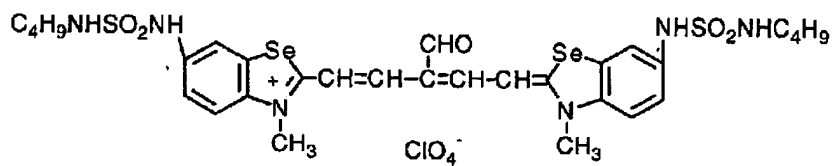
I-73



I-74



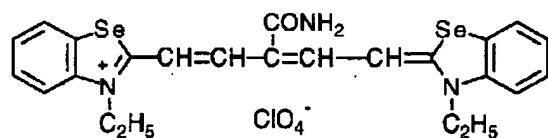
I-75



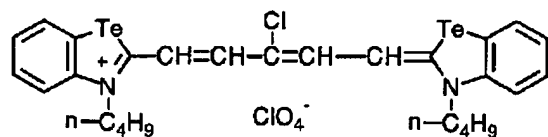
[0075]

[Formula 33]

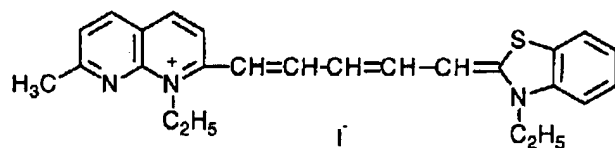
I-76



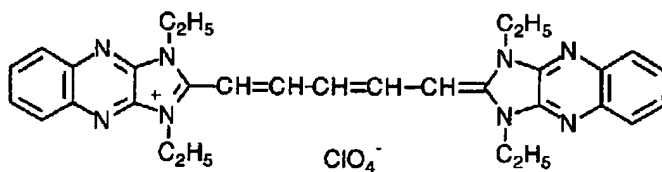
I-77



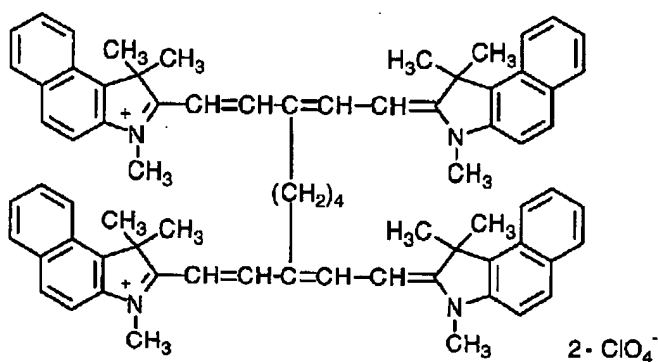
I-78



I-79



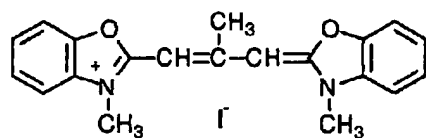
I-80



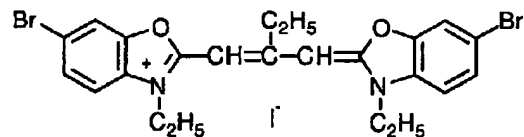
[0076]

[Formula 34]

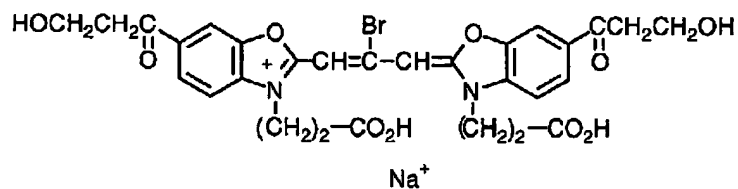
I-81



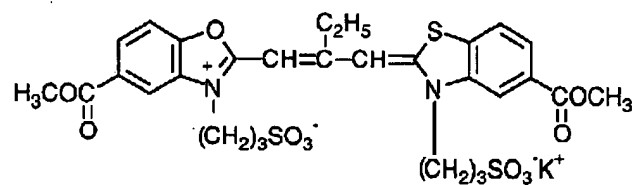
I-82



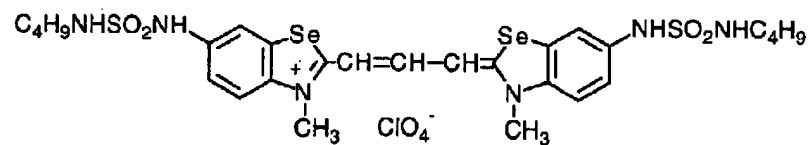
I-83



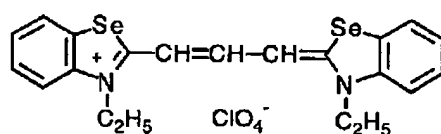
I-84



I-85



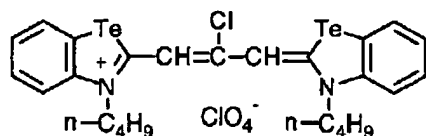
I-86



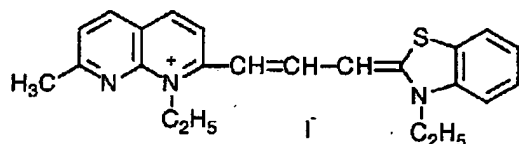
[0077]

[Formula 35]

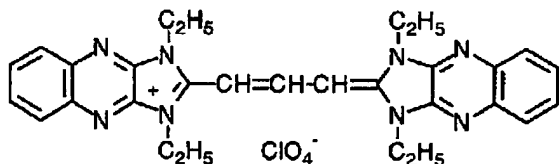
I-87



I-88



I-89



[0078] The cyanine dye expressed with a general formula (I) F.M Harmer (F. M.Hamer) work "hetero cyclic party UNZU cyanine soybean - and - related party UNZU () [Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes] and Related Compounds John Willie - and a - Suns (John Wiley & Sons)-new yoke," London, 1964 annual-publications; -- "hetero written by day em SUTAMA (D. M.Sturmer) -- cyclic and party UNZU special TOPICS Inn hetero cyclic chemistry () [Heterocyclic Compounds-Special] topics in heterocyclic chemistry ", Chapter 18, Section 14, the 482nd to 515 pages, John Willie -, and a - Suns (John Wiley & Sons)-new yoke, London and 1977 annual-publications; "ROZZU chemistry OBU carbon party UNZU (Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)" 2nd.Ed.vol.IV, partB, 1977 **, Chapter 15, the 369th to 422 pages, ERUSEBIA Science public company ink (Elsevir Science Publishing Company Inc.) Based on the approach of a publication, it is compoundable to company **, New York, etc.

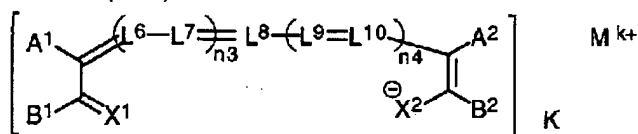
[0079] Two or more sorts of cyanine dye expressed with a general formula (I) can be used together according to the purpose.

[0080] Next, the coloring matter expressed with the coloring matter or the general formula (II-2) expressed with the following general formula (II-1) is explained.

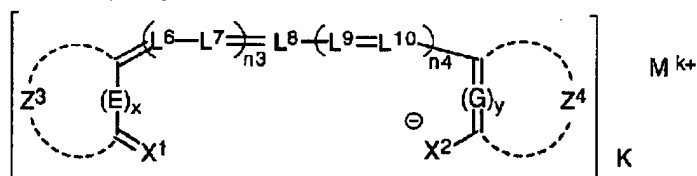
[0081]

[Formula 36]

一般式(II-1)



一般式(II-2)



[0082] The coloring matter expressed with the coloring matter or the general formula (II-2) expressed with the above-mentioned general formula (II-1) consists of the anion section and the cation section. First, the anion section (coloring matter component) is explained in full detail. It sets at an above-mentioned ceremony and is A1, A2, and B1. And B-2 As a substituent expressed, the following can be mentioned, for example. The shape of a straight chain which is not permuted [the permutation of carbon

numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), or], a branched-chain or annular alkyl group (an example, methyl, ethyl, and propyl --) Isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, t-butyl, Cyclohexyl, methoxy ethyl, ethoxy carbonyl ethyl, cyano ethyl, A diethylaminoethyl, hydroxyethyl, chloro ethyl, acetoxy ethyl, ;, such as trifluoromethyl, -- the aralkyl radical (an example --) which is not permuted [the permutation of carbon numbers 7-18 (preferably carbon numbers 7-12), or] the alkenyl radical (an example --) of the; carbon numbers 2-18 (preferably carbon numbers 2-8), such as benzyl and carboxy benzyl ;, such as vinyl, -- the alkynyl group (an example --) of carbon numbers 2-18 (preferably carbon numbers 2-8) Ethynyl etc.; aryl groups which are not permuted [the permutation of carbon numbers 6-18 (preferably carbon numbers 6-10), or] (an example, phenyl, 4-methylphenyl, 4-methoxyphenyl, 4-carboxyphenyl, 3, 5-dicarboxy phenyl, etc.);

[0083] the acyl group (an example --) which is not permuted [the permutation of carbon numbers 2-18 (preferably carbon numbers 2-8), or] alkyls which are not permuted [the permutation of the; carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), or], such as acetyl, a propionyl, butanoyl, and chloro acetyl, or an aryl sulfonyl group (an example --) the alkyl sulfinyl group (an example --) of the; carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), such as a methane sulfonyl and p-tosyl the alkoxy carbonyl group (an example --) of the; carbon numbers 2-18 (preferably carbon numbers 2-8), such as methane sulfinyl, ethane sulfinyl, and octane sulfinyl the aryloxy carbonyl group (an example --) of the; carbon numbers 7-18 (preferably carbon numbers 7-12), such as methoxycarbonyl and ethoxycarbonyl the alkoxy group (an example --) which is not permuted [the permutation of the; carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), such as phenoxy carbonyl, 4-methylphenoxy carbonyl, and 4-methoxyphenyl carbonyl, or] the aryloxy group (an example --) which is not permuted [the permutation of the; carbon numbers 6-18 (preferably carbon numbers 6-10), such as methoxy, ethoxy **n-butoxy, and methoxyethoxy one, or] The alkylthio group of the; carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), such as phenoxy and 4-methoxy phenoxy, (an example, a methylthio, ethyl thio, etc.); aryl thio radicals of carbon numbers 6-10 (an example, phenylthio, etc.);

[0084] the acyloxy radical (an example --) which is not permuted [the permutation of carbon numbers 2-18 (preferably carbon numbers 2-8), or] Acetoxy, ethyl carbonyloxy, cyclohexyl cull BONIRUKISHI, sulfonyloxy radicals (an example --) which are not permuted [the permutation of the; carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), or], such as benzoyloxy one and chloroacetyloxy ;, such as methane sulfonyloxy, -- the carbamoyloxy radical (an example --) which is not permuted [the permutation of carbon numbers 2-18 (preferably carbon numbers 2-8), or] ; non-permuted amino groups or, such as methylcarbamoyloxy and diethylcarbamoyloxy, and the permutation amino group (an example --) of carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8) Methylamino, dimethylamino, diethylamino, ANIRINO, methoxy phenylamino, Chlorophenylamino, pyridylamino, methoxycarbonylamino, n-butoxycarbonylamino, phenoxycarbonylamino, methyl carbamoyl amino, Phenyl carbamoylamino, ethyl thio carbamoyl amino, methyl sulfamoylamino, Phenyl sulfamoyl amino, acetyl amino, ethyl carbonylamino, ethyl thiocarbonyl amino, cyclohexyl carbonylamino, benzoylamino, chloro acetyl amino, methanesulfonylamino, benzenesulphonyl amino, etc.;

[0085] the carbamoyl group (an example --) which is not permuted [the permutation of carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), or] Non-permuted carbamoyl, methyl carbamoyl, ethyl carbamoyl, n-butylcarbamoyl, t-butylcarbamoyl, dimethyl carbamoyl, ; non-permuted sulfamoyl or, such as morpholino carbamoyl and pyrrolidino carbamoyl, and the permutation sulfamoyl group (an example --) of carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8) ; halogens atom (an example --), such as methyl sulfamoyl and phenyl sulfamoyl ;, such as a fluorine, chlorine, and a bromine, -- a hydroxyl-group; nitro group; cyano group; carboxyl group; heterocycle radical (an example --) Oxazole, benzoxazole, a thiazole, benzothiazole, an imidazole, benzimidazole, India renin, a pyridine, a morpholine, a piperidine, a pyrrolidine, a sulfolane, a furan, a thiophene, a pyrazole, a pyrrole, a chroman, a coumarin, etc.

[0086] A1 And A2 As for the substituent expressed, it is desirable that the values of Hammett's substituent constant (σ) are 0.2 or more things. Hammett's substituent constant is indicated by Chem.Rev.91,165 (1991). Especially desirable substituents are a cyano group, a nitro group, an alkoxy

carbonyl group, an acyl group, a carbamoyl group, a sulfamoyl group, an alkyl sulfonyl group, and an aryl sulfonyl group.

[0087] B1 And B-2 As for the substituent expressed, it is desirable that they are an alkyl group, an aryl group, an alkoxy group, or an amino group.

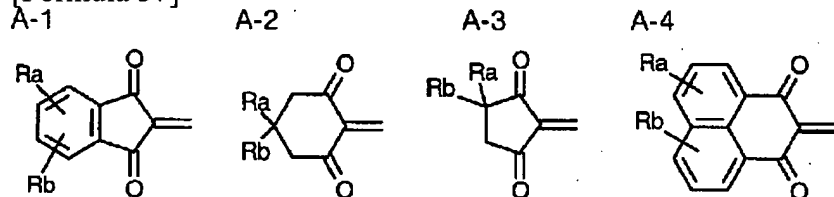
[0088] Z3 $[-C(=L6)-(E) x-C(=X1)-]$ (W1 is called for convenience hereafter.) to combine, Z4 Since it is in a conjugation condition, respectively with $[-C(-L10)= (G) y=C(-X2)-]$ (W2 is called for convenience hereafter) to combine, Z3 The ring formed by W1 or heterocycle, and Z4 The ring or heterocycle formed by W2 is considered as one of the resonating structures, respectively. Above Z3 W1 and Z4 Four to 7 membered-ring is desirable especially desirable, and the ring or heterocycle formed by W2 is five membered-rings or six membered-rings. These rings may form four to 7 membered-ring and the condensed ring of further others. Moreover, these may have the substituent. As a substituent, it is A1, A2, and B1, for example. And B-2 The example of a substituent expressed is given. Things desirable as a hetero atom which forms heterocycle are B, N, O, S, Se, and Te. They are N, O, and S especially preferably. x and y are 0 or 1 independently, respectively, and are 0 preferably [both].

[0089] X1 **, =O, =NR, or =C2 (CN) It expresses. Moreover, X2 -O, -NR, or -C2 (CN) It expresses. R expresses a substituent. The substituent expressed with R is A1 mentioned above, A2, and B1. And B-2 The example of a substituent expressed is given. As for R, it is desirable that it is an aryl group. It is phenyl especially preferably. It sets to this invention and is X1. It is =O and is X2. The case where it is -O is desirable.

[0090] Z3 W1 and Z4 The following are mentioned as a ring formed by W2. In addition, under instantiation and Ra And Rb A hydrogen atom or a substituent is expressed independently respectively.

[0091]

[Formula 37]

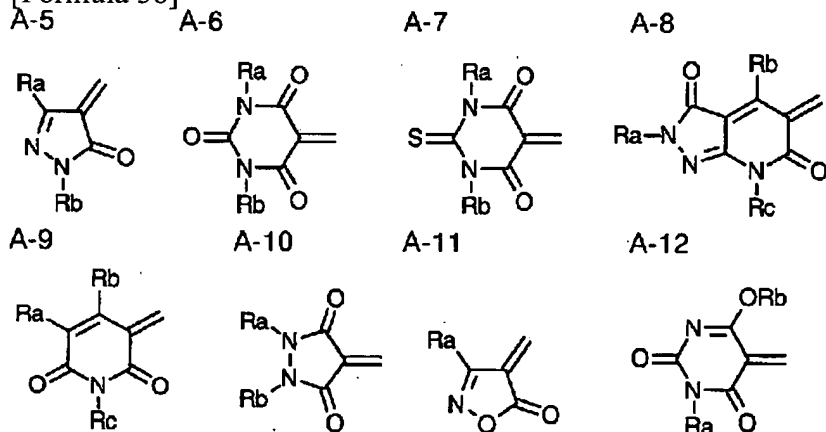


[0092] A desirable ring is a ring shown by A-1 and A-4.

[0093] Z3 W1 and Z4 The following are mentioned as heterocycle formed by W2. In addition, under instantiation, Ra, and Rb And Rc A hydrogen atom or a substituent is expressed independently respectively.

[0094]

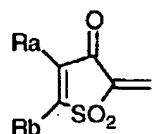
[Formula 38]



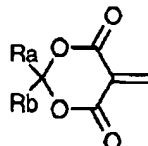
[0095]

[Formula 39]

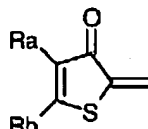
A-13



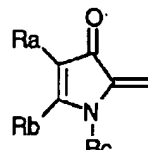
A-14



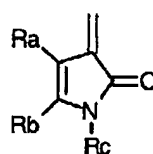
A-15



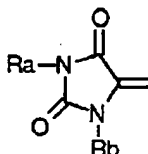
A-16



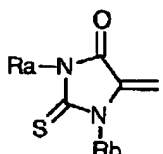
A-17



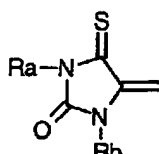
A-18



A-19



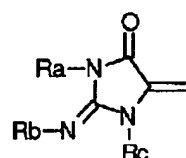
A-20



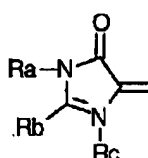
[0096]

[Formula 40]

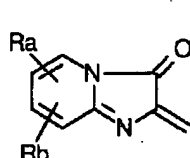
A-21



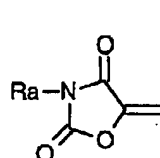
A-22



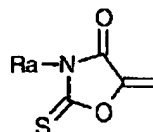
A-23



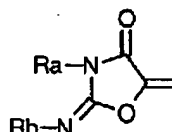
A-24



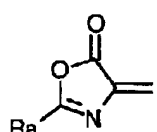
A-25



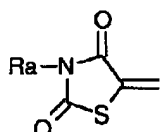
A-26



A-27



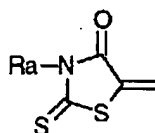
A-28



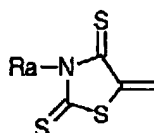
[0097]

[Formula 41]

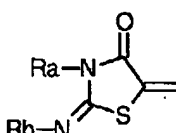
A-29



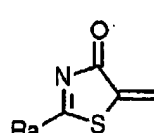
A-30



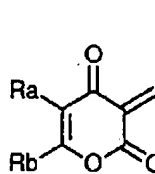
A-31



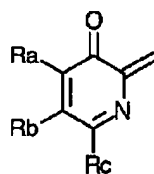
A-32



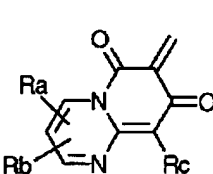
A-33



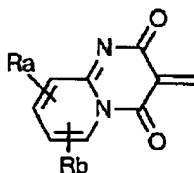
A-34



A-35



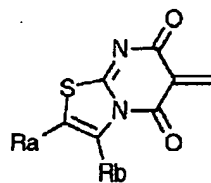
A-36



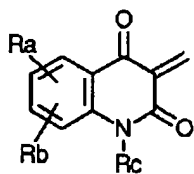
[0098]

[Formula 42]

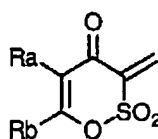
A-37



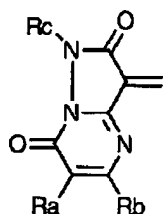
A-38



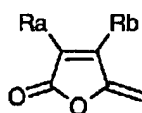
A-39



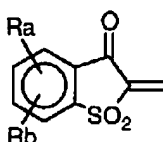
A-40



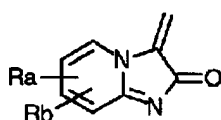
A-41



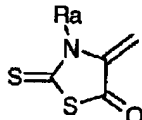
A-42



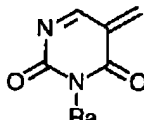
A-43



A-44



A-45



[0099] Desirable heterocycle is heterocycle shown by A-5, A-6, and A-7. Ra and Rb And Rc The substituent expressed is said A1, A2, and B1. And B-2 It is synonymous with the example of a substituent expressed. Moreover, Ra and Rb And Rc It may connect mutually, respectively and a ring or heterocycle may be formed.

[0100] L6, L7, L8, and L9 And the methine group expressed with L10 is a methine group which may have the substituent independently respectively. As the substituent, it is A1 and A2 which were mentioned above, and B1, for example. And B-2 The example of a substituent expressed can be given. Desirable substituents (you may be a substitutional atom) are an alkyl group, an aralkyl radical, an aryl group, an alkoxy group, an aryloxy group, an alkylthio group, an aryl thio radical, a halogen atom, the amino group, a carbamoyl group, and a heterocycle radical. Moreover, a substituent comrade may connect and five to 7 membered-ring (an example, a cyclopentene ring, 1-dimethylamino cyclopentene ring, 1-diphenylamino cyclopentene ring, a cyclohexene ring, 1-chloro cyclohexene ring, an isophorone ring, 1-morpholino cyclopentene ring, cyclo heptene ring) may be formed. n3 and n4 are 1, orn4 has [in / both / this invention / n3] 1, 2, or the case desirable at zero where n3 is [1 orn4] 0 in two again.

[0101] Next, the cation section is explained in full detail. Mk+ expresses a proton or onium ion. As onium ion expressed with Mk+, the 3rd class ammonium ion, such as the 2nd class ammonium ion, such as the 1st class ammonium ion, such as non-permuted ammonium ion (NH4+), methylammonium, ethylammonium, and butyl ammonium, dimethylammonium, diethyl ammonium, and butyl ammonium, trimethylammonium, triethyl ammonium, and tributyl ammonium, and the onium ion which the hydrogen atom has not combined with an onium atom with positive charge can be mentioned. As onium ion which the hydrogen atom has not combined with an onium atom with positive charge, the 4th class ammonium ion, an oxonium ion, the sulfonium ion, phosphonium ion, seleno NIUMU ion, iodonium ion, etc. are mentioned, for example. As for Mk+, it is desirable that it is not cyanine dye. It is the 4th class ammonium ion preferably.

[0102] the 4th class ammonium -- general -- tertiary amine (for example, a trimethylamine --) Triethylamine, tributylamine, triethanolamine, N-methyl pyrrolidine, N-methyl piperidine, N, and N-dimethyl piperazine, triethylenediamine, nitrogen-containing or heterocycles (a pyridine --), such as N, N, N', and N'-tetramethylethylenediamine Picoline, 2, a 2'-bipyridyl, 4, a 4'-bipyridyl, 1, 10-phenanthroline, A quinoline, oxazole, a thiazole, N-methyl imidazole, pyrazine, tetrazole, etc. can be obtained according to the approach indicated by alkylation, alkenyl-izing, alkynyl-izing, aryl-izing, or JP,51-16675,A.

[0103] As the 4th class ammonium ion expressed with Mk^+ , the 4th class ammonium ion which consists of nitrogen-containing heterocycle is the 4th class pyridinium ion desirable especially preferably.

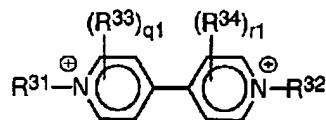
[0104] k expresses the integer of 1-10. It is 1-4 preferably. It is 2 especially preferably.

[0105] As for the onium ion expressed with Mk^+ , what is shown by the following general formula (III) or the general formula (IV) is the most desirable.

[0106]

[Formula 43]

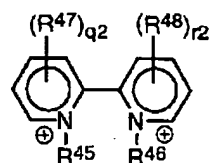
一般式(III)



[0107]

[Formula 44]

一般式(IV)



[0108] R31, R32, R41, and R42 express an alkyl group, an alkenyl radical, an alkynyl group, or an aryl group independently respectively among a formula. R33, R34, R43, and R44 express a substituent (you may be a substitutional atom) independently respectively. Each may connect mutually R31, R32 and R33, R34, R41 and R42, and R43 and R44, they may form a ring, or each may connect mutually R31, R33 and R32, R34, R41 and R43, and R42 and R44, and they may form a ring again. $q1$, $q2$, and $r1$ and $r2$ express the integer of 0 to 4, respectively, and when $q1$, $q2$, $r1$, and $r2$ are two or more respectively, two or more R33, R34, R43, and R44 may be mutually the same respectively, or they may differ.

[those]

[0109] The alkyl group expressed with R31, R32, R41, and R42 has the desirable alkyl group which is not permuted [the permutation of carbon numbers 1-18 or], and it is the alkyl group which is not permuted [the permutation of carbon numbers 1-8 or] more preferably, for example, methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, n-hexyl, etc. are mentioned.

[0110] The following can be mentioned as an example of the substituent of an alkyl group. halogen atom; (an example, F, Cl, Br, etc.) -- the alkoxy group (an example --) which is not permuted [the permutation of carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), or] the aryloxy group (an example --) which is not permuted [the permutation of methoxy and the ethoxy; carbon numbers 6-10, or] the alkylthio group (an example --) which is not permuted [the permutation of phenoxy and the p-methoxy phenoxy; carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), or] the aryl thio radical (an example --) which is not permuted [the permutation of a methylthio and the ethyl thio; carbon numbers 6-10, or] phenylthio; -- the acyl group (an example --) which is not permuted [the permutation of carbon numbers 2-18 (preferably carbon numbers 2-8), or] the alkyl sulfonyl group which is not permuted [the permutation of acetyl and the propionyl; carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8), or], or an aryl sulfonyl group (an example --) the acyloxy radical (an example --) which is not permuted [the permutation of a methane sulfonyl and the p-tosyl; carbon numbers 2-18 (preferably carbon numbers 2-8), or] the alkoxy carbonyl group (an example --) which is not permuted [the permutation of acetoxy and the propionyloxy; carbon numbers 2-18 (preferably carbon numbers 2-8), or] Methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl; alkenyl radical which is not permuted [the permutation of carbon numbers 2-18 (preferably carbon numbers 2-8), or] (an example, vinyl);

[0111] the alkynyl group (an example --) which is not permuted [the permutation of carbon numbers 2-18 (preferably carbon numbers 2-8), or] ethynyl; -- the aryl group (an example --) which is not

permuted [the permutation of carbon numbers 6-10, or] the aryloxy carbonyl group (an example --) which is not permuted [the permutation of phenyl and the naphthyl; carbon numbers 7-11, or] naphthoxy carbonyl; -- the non-permuted amino group or the permutation amino group (an example --) of carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8) Methylamino, dimethylamino, diethylamino, ANIRINO, methoxy phenylamino, Chlorophenylamino, pyridylamino, methoxycarbonylamino, n-butoxycarbonylamino, phenoxycarbonylamino, methyl carbamoyl amino, Ethyl thio carbamoyl amino, phenyl carbamoylamino, acetylamino, ethyl carbonylamino, ethyl thio carbamoyl amino, cyclohexyl carbonylamino, benzoylamino, chloro acetylamino, methylsulfonylamino;

[0112] non-permuted carbamoyl or the permutation carbamoyl group (an example --) of carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8) Methyl carbamoyl, ethyl carbamoyl, n-butylcarbamoyl, t-butylcarbamoyl, dimethyl carbamoyl, morpholino carbamoyl, pyrrolidino carbamoyl; -- a non-permuted sulfamoyl group or the permutation sulfamoyl group (an example --) of carbon numbers 1-18 (preferably carbon numbers 1-8) methyl sulfamoyl and phenyl sulfamoyl; -- a cyano group; nitro group; carboxy group; hydroxyl-group; heterocycle radical (an example --) Oxazole, benzoxazole, a thiazole, benzothiazole, an imidazole, benzimidazole, India renin, a pyridine, a morpholine, a piperidine, a pyrrolidine, a sulfolane, a furan, a thiophene, a pyrazole, a pyrrole, a chroman, a coumarin.

[0113] The alkenyl radical expressed with R31, R32, R41, and R42 has the desirable alkenyl radical which is not permuted [the permutation of carbon numbers 2-18, or], and it is the alkenyl radical which is not permuted [the permutation of carbon numbers 2-8, or] more preferably, for example, vinyl, allyl compound, 1-propenyl, 1, and 3-swine dienyl etc. is mentioned. As a substituent of an alkenyl radical, what was mentioned as an example of the substituent of said alkyl group is desirable.

[0114] The alkynyl group expressed with R31, R32, R41, and R42 has the desirable alkynyl group which is not permuted [the permutation of carbon numbers 2-18 or], and it is the alkynyl group which is not permuted [the permutation of carbon numbers 2-8 or] more preferably, for example, ethynyl, 2-propynyl, etc. are mentioned. As for the substituent of an alkynyl group, what was mentioned as an example of the substituent of said alkyl group is desirable.

[0115] The aryl group expressed with R31, R32, R41, and R42 has the desirable aryl group which is not permuted [the permutation of carbon numbers 6-18 or], for example, phenyl, naphthyl, etc. are mentioned. The substituent of an aryl group has the desirable example of the substituent of said alkyl group. Moreover, besides these, alkyl groups (for example, methyl, ethyl, etc.) are also desirable.

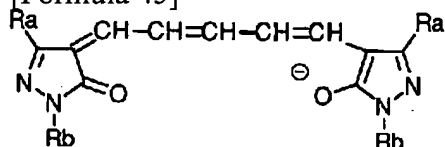
[0116] The substituent expressed with R33, R34, R43, and R44 is said A1, A2, and B1. And B-2 It is synonymous with the example of a substituent expressed. As for the substituent expressed with R33, R34, R43, and R44, in this invention, it is desirable that they are a hydrogen atom or an alkyl group. It is a hydrogen atom especially preferably.

[0117] In this invention, the case where R41 and R42 connect mutually and form the ring is desirable. The ring formed has five to 7 desirable membered-ring, and they are six membered-rings more preferably. Moreover, also when R33, R34, and R43 and R44 are connected mutually, respectively and form a ring or heterocycle, they are desirable. Furthermore, it is a ring preferably and is a fused aromatic ring with the pyridine ring which R33, R34, R43, and R44 have combined preferably especially, respectively.

[0118] The anion section (it displays by B-) and the cation section (it displays by C-) of the coloring matter expressed with a general formula (I-1) or (I-2) the coloring matter expressed are indicated concretely below.

[0119]

[Formula 45]



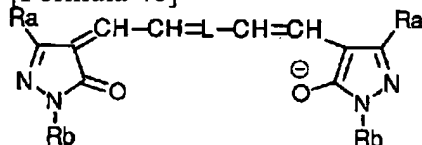
[0120]

[Table 6]

Table 6 ----- number Ra Rb ----- B-1 COOEt H B-2 COOEt CH3 B-3 COOEt Ph B-4 COOEt CH2 CH2 OH B-5 COOCH3 Ph B-6 COOEt 2, 4, 6-TORIKURORO phenyl B-7 COOEtCONHC four H9 (n) B-8 COOEt CONHPh B-9 CN Ph B-10 COCH3 Ph B-11 CF3 Ph B-12 CONHCH3CH3 B-13 CONHCH3 Ph B-14 CONHC four H9 (n) Ph B-15 CONH-Ph Ph B-16 CONHCH3 2, 4, and 6-TORIKURORO phenyl -----

[0121]

[Formula 46]

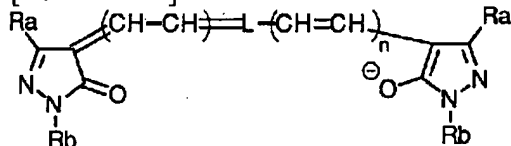


[0122]

[Table 7]

Table 7 ----- number Ra Rb L ----- B-17 CONHC four H9 (n) CONHC four H9 (n) CH B-18 Ph H CH B-19 PhCH3 CH B-20 Ph Ph CH B-21 Ph 2, 4, 6-TORIKURORO phenyl CH B-22 p-methoxyphenyl Ph CH B-23 p-acetamide phenyl Ph CH B-24 p-tolyl Ph CH B-25 Ph 2, 4, 6-TORIKURORO phenyl C (CH3) B-26 Ph CONHC four H9 (n) CH B-27 Ph o-tolyl CH B-28 COOEt CH2-Ph CH B-29 SO2 CH3 Ph CH ----- [0123]

[Formula 47]

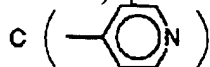


[0124]

[Table 8]

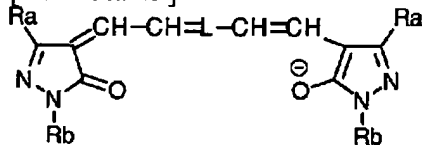
Table 8 ----- number Ra Rb L n ----- B-30 NHSO2CH3 Ph CH 1 B-31 OH Ph C (CONH2) 1 B-32 CH3 Ph C (Ph) 1 B-33 CH3 Ph C (CH2 Ph) 1 B-34 CH3 Ph The joint radical of the notes 4 following 1 B-35 OEt Ph CH 1 B-36 NHCOCH3 Ph CH 1 B-37 NHCOPh PhCH 1 B-38 NHCOPhCONHC4H9(n) CH 1 B-39 NHCOPhCONHPh CH 1 B-40 COOEt 2, 4, 6-TORIKURORO CH 0 Phenyl B-41 CN 2, 4, 6-TORIKURORO CH 0 Phenyl B-42 CF3 Ph CH 0 B-43 CONHC4H9(n) Ph CH 0 B-44 NHCOC4H9 (n) Ph CH 0 ----- [0125]

notes 4): [Formula 48]



[0126]

[Formula 49]



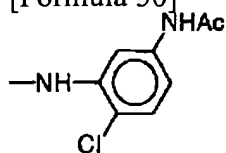
[0127]

[Table 9]

Table 9 ----- number Ra Rb L ----- B-45 It is ** at the notes 5 following type. 2, 4, 6-TORIKURORO phenyl CH Radical carried out B-46 NH2 Ph CH B-47 NHCONHC4H9(n) PhCH B-48 NHCOOC4H9(n) PhCH B-49 3, 5-dichlorophenyl CH2 Ph CH B-50 NHCO-Ph Ph C (Ph) B-51 It is ** at the notes 6 following type. Ph CH The radical carried out B-52 It is

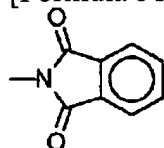
** at the notes 7 following type. 2, 4, 6-TORIKURORO phenyl CH The radical carried out B-53 CN 2, 4, 6-TORIKURORO phenyl CH B-54 CF₃ 2, 4, 6-TORIKURORO phenyl CH-----
----- [0128] Notes 5)

[Formula 50]



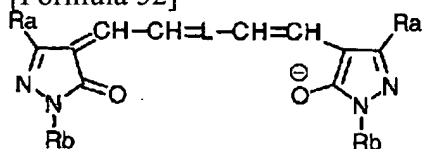
[0129] notes 6) And the notes 7

[Formula 51]



[0130]

[Formula 52]



[0131]

[Table 10]

table 10 ----- number Ra Rb L----- -- B-55 COOEt

2, 4, and 6-TORIKURORO phenyl C (CH₃)

B-56 CN 2, 4, 6-TORIKURORO phenyl C (CH₃)

B-57 CF₃ 2, 4, 6-TORIKURORO phenyl C (CH₃)

B-58 COCH₃ 2, 4, 6-TORIKURORO phenyl C (CH₃)

B-59 COOEt o-tolyl C (CH₃)

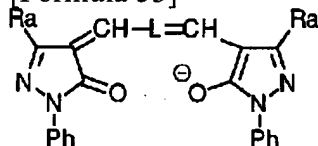
B-60 CN o-tolyl C (CH₃)

B-61 COOEt 2, 4, 6-TORIKURORO phenyl C (Br)

B-62 COOEt 2, 4, 6-TORIKURORO phenyl C (Cl)

B-63 CN 2, 4, 6-TORIKURORO phenyl C (Br) ----- [0132]

[Formula 53]



[0133]

[Table 11]

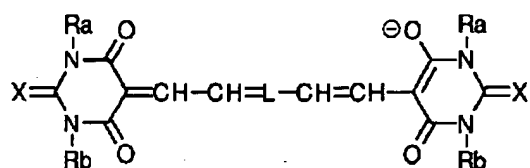
table 11 ----- number Ra L----- -- B-64 CN C (Br)

B-65 COOEt C(Cl)

B-66 COOEt CH B-67 CONHCH₃ CH B-68 NHCOCH₃ CH B-69 CH₃ CH B-70 Ph CH -----

----- [0134]

[Formula 54]



[0135]

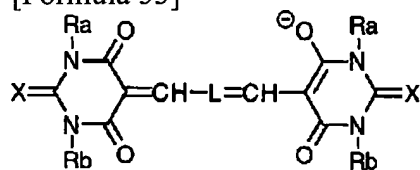
[Table 12]

Table 12 ----- number Ra Rb X L ----- B-71 H H O

CH B-72 H CH₃ O CH B-73 H n-C four H₉ O CH B-74 n-C₄H₉ n-C₄ H₉O CH B-75H Ph OCH B-76 H Ph O C (Ph)B-77 Ph Ph O CH B-78 H o-tolyl O CH B-79 H p-tolyl O CH B-80 H H S CH B-81 H C two H₅ S CHB-82 C₂H₅ C two H₅ SCH B-83 H n-C₄ H₉ OC (CH₂Ph) B-84 H Ph O C (CH₃)

B-85 H Ph S CH----- [0136]

[Formula 55]



[0137]

[Table 13]

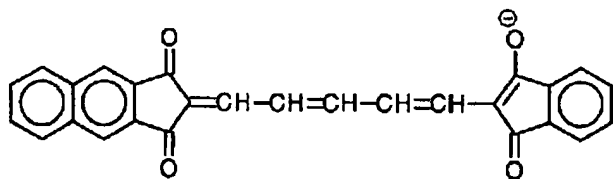
Table 13 ----- number Ra Rb X L ----- B-86 H n-C

four H₉ O CH B-87 H Ph O CH B-88 CH₃ CH₃O CH B-89 Ph Ph O CH B-90 H Ph OC (CH₃)B-91 H p-tolyl O C (CH₂Ph) B-92 H n-C four H₉ S CH B-93 H Ph S CH B-94 Ph Ph S CH B-95 Et EtS CH B-96 HPh S C (CH₃)

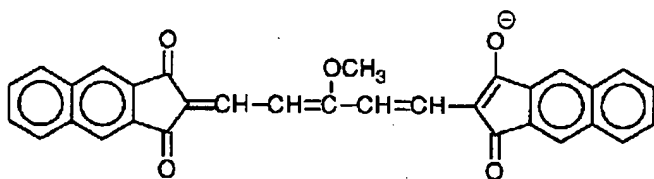
----- [0138]

[Formula 56]

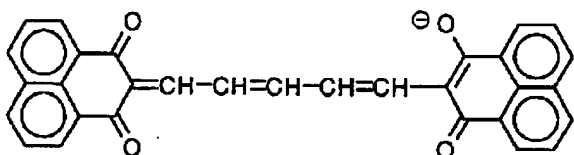
B-97



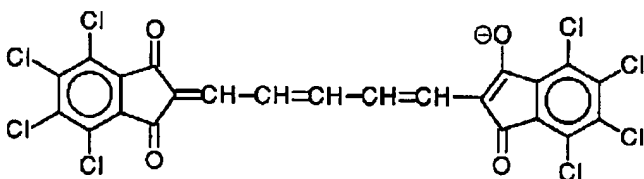
B-98



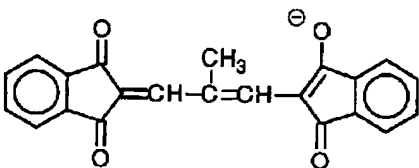
B-99



B-100



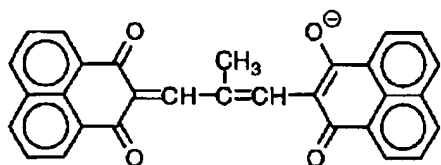
B-101



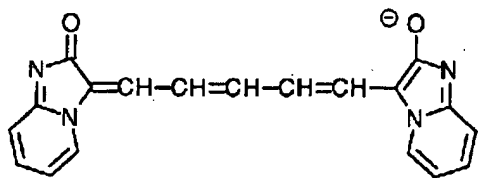
[0139]

[Formula 57]

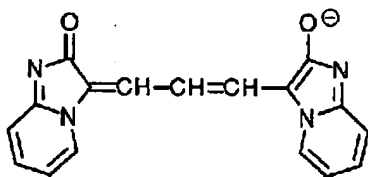
B-102



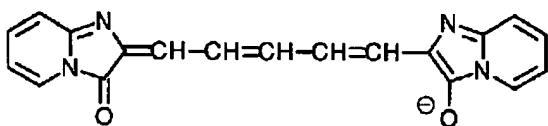
B-103



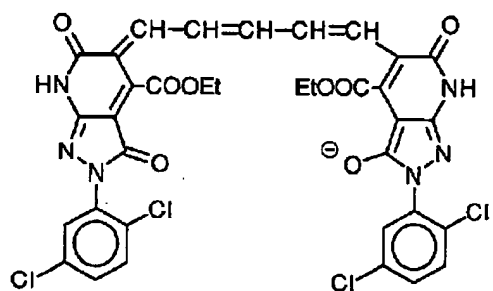
B-104



B-105



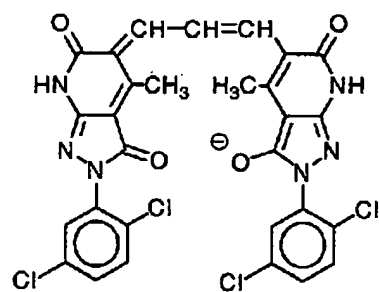
B-106



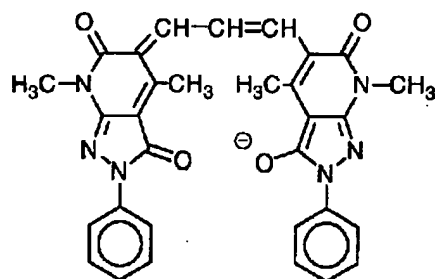
[0140]

[Formula 58]

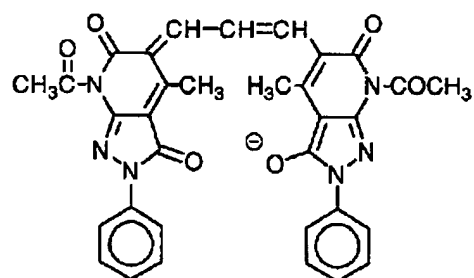
B-107



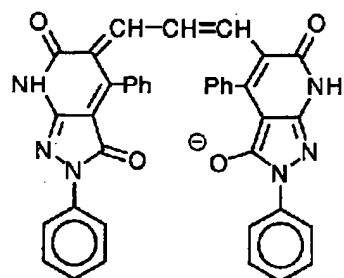
B-108



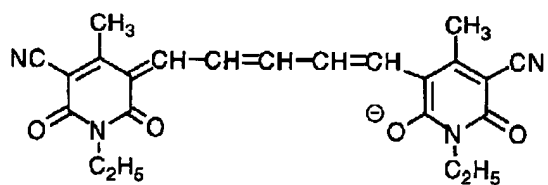
B-109



B-110



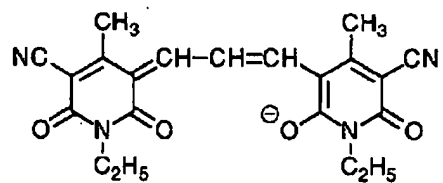
B-111



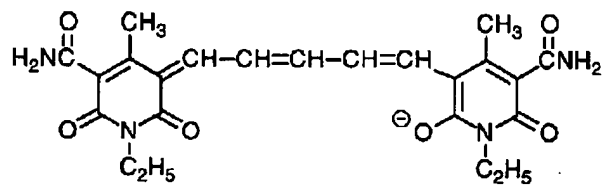
[0141]

[Formula 59]

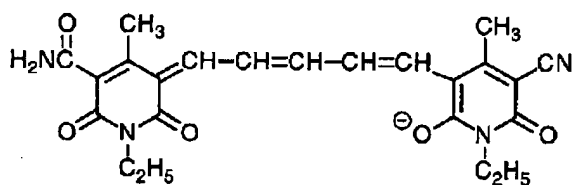
B-112



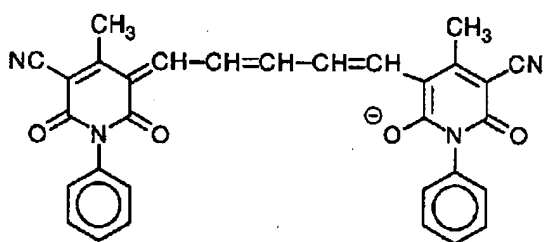
B-113



B-114



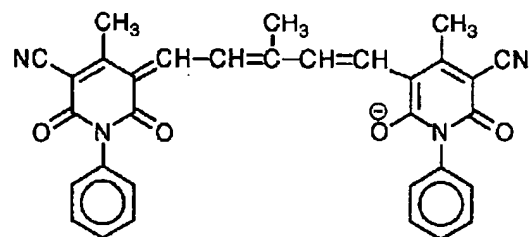
B-115



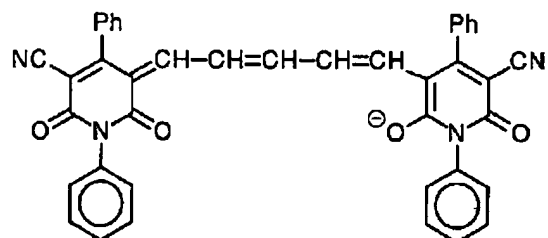
[0142]

[Formula 60]

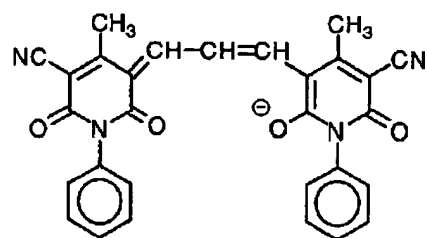
B-116



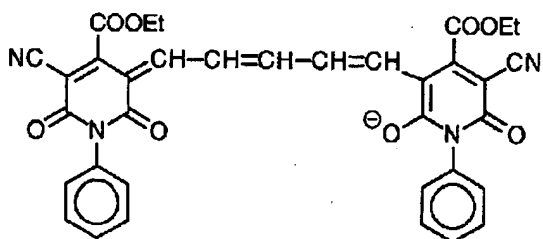
B-117



B-118



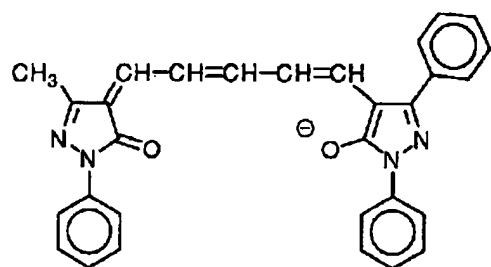
B-119



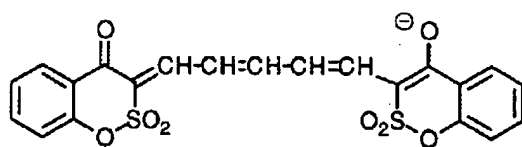
[0143]

[Formula 61]

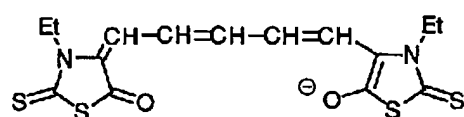
B-120



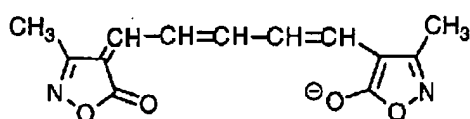
B-121



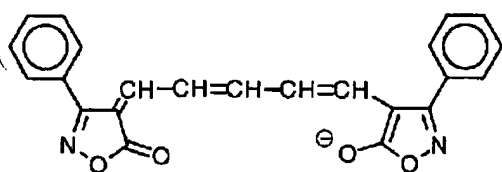
B-122



B-123



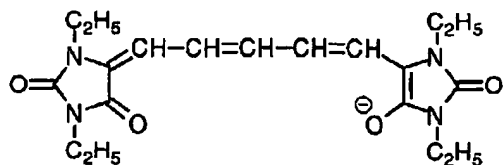
B-124



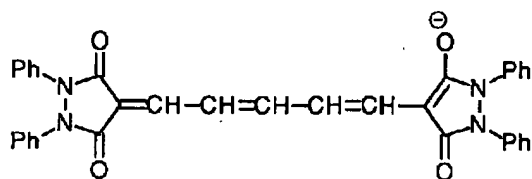
[0144]

[Formula 62]

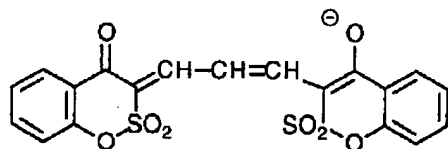
B-125



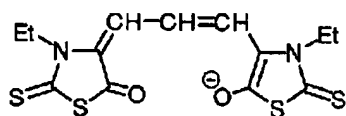
B-126



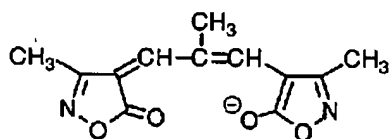
B-127



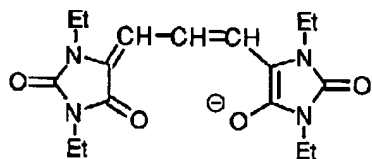
B-128



B-129



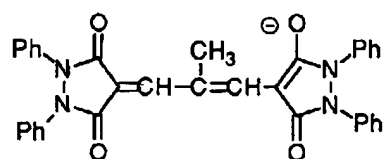
B-130



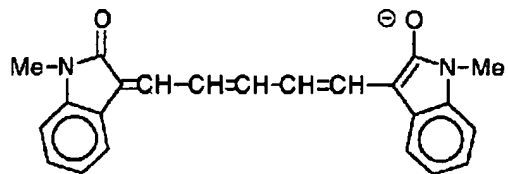
[0145]

[Formula 63]

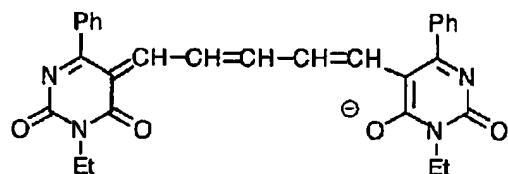
B-131



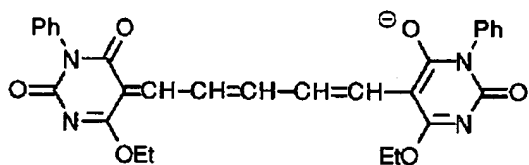
B-132



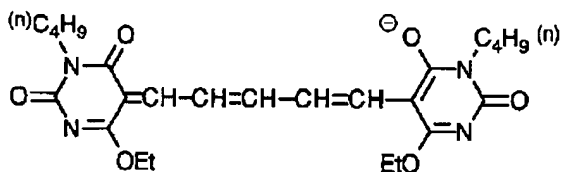
B-133



B-134



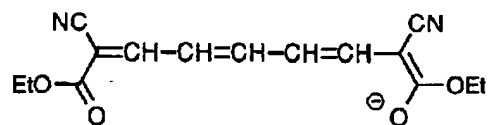
B-135



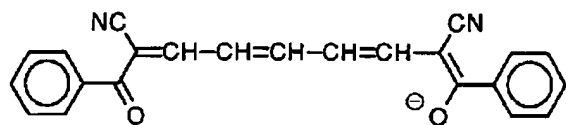
[0146]

[Formula 64]

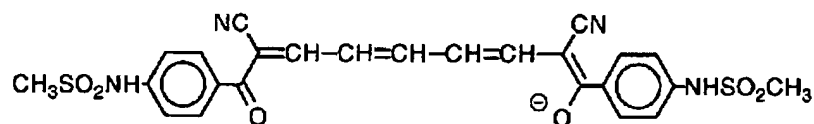
B-136



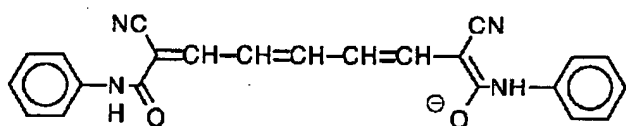
B-137



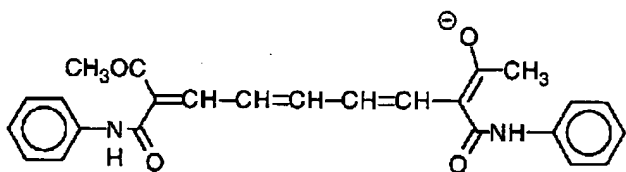
B-138



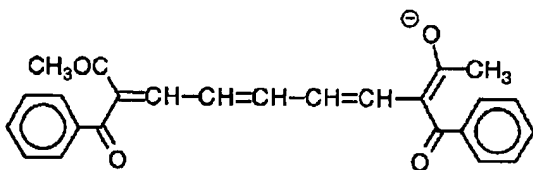
B-139



B-140



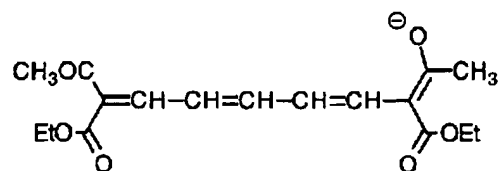
B-141



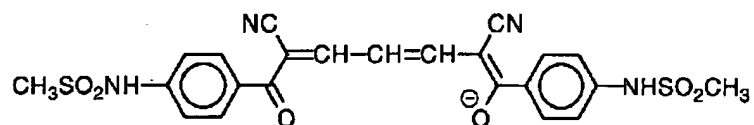
[0147]

[Formula 65]

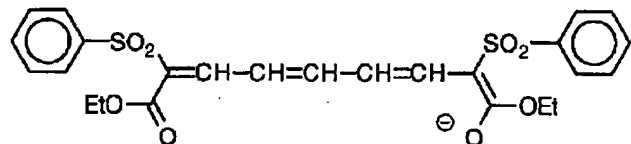
B-142



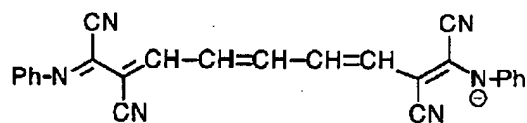
B-143



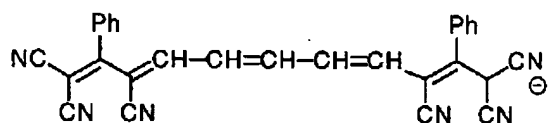
B-144



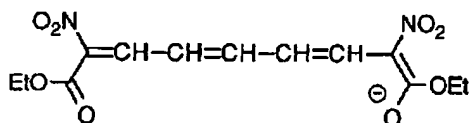
B-145



B-146



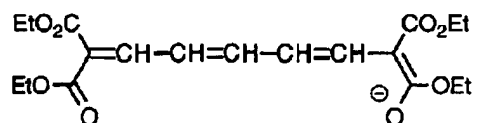
B-147



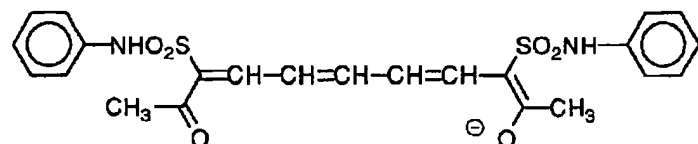
[0148]

[Formula 66]

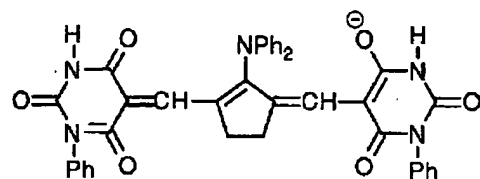
B-148



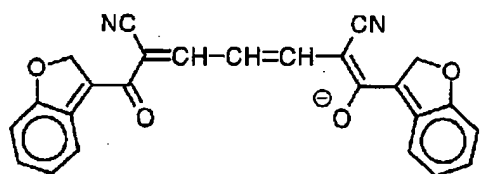
B-149



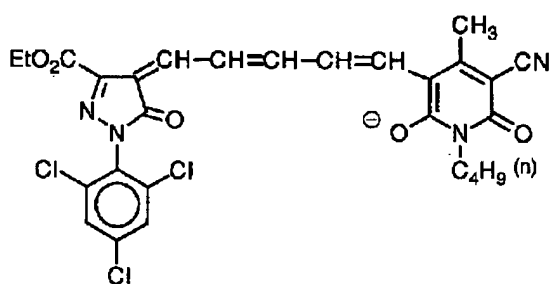
B-150



B-151



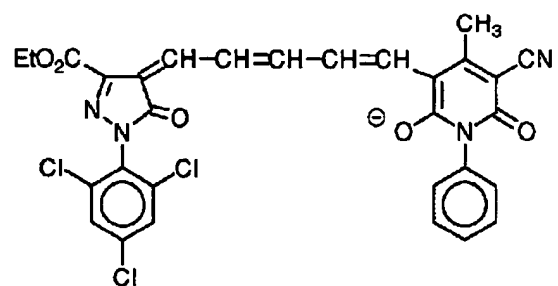
B-152



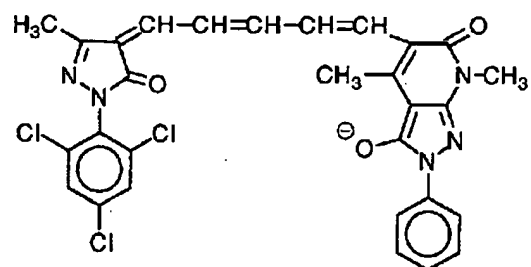
[0149]

[Formula 67]

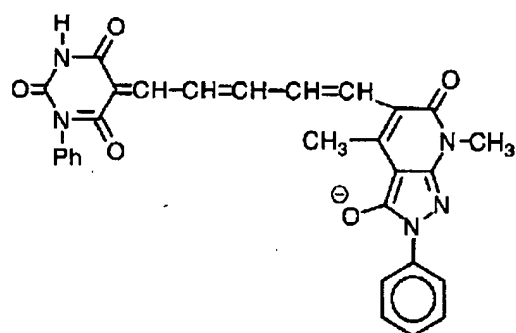
B-153



B-154



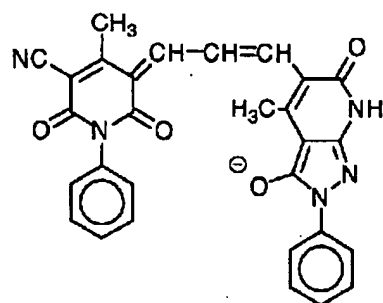
B-155



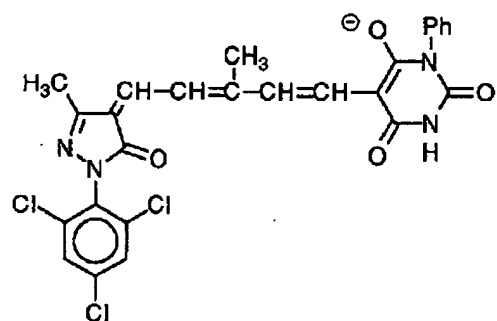
[0150]

[Formula 68]

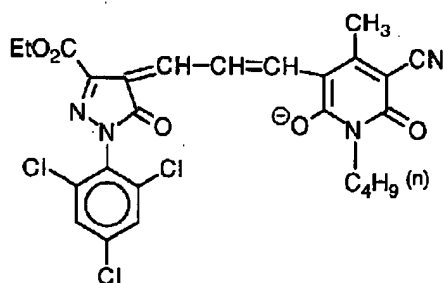
B-156



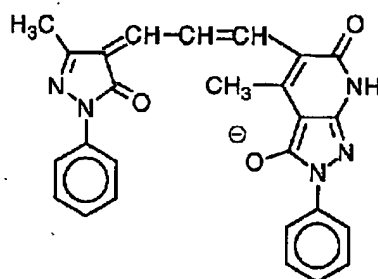
B-157



B-158



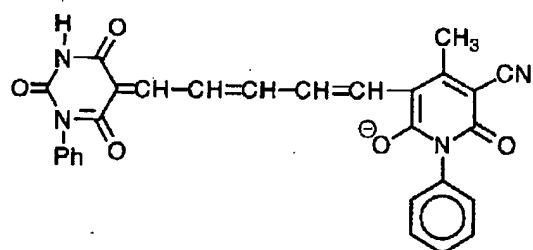
B-159



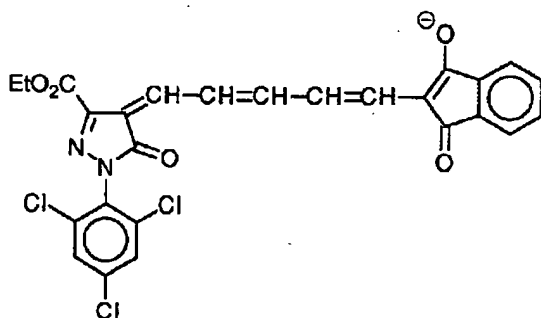
[0151]

[Formula 69]

B-160



B-161



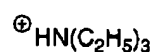
[0152]

[Formula 70]

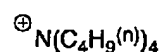
C-1



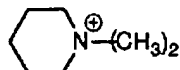
C-2



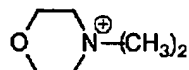
C-3



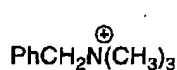
C-4



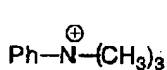
C-5



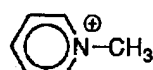
C-6



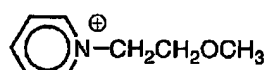
C-7



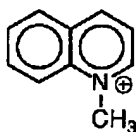
C-8



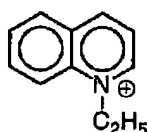
C-9



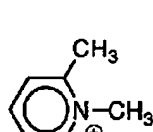
C-10



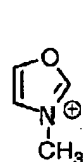
C-11



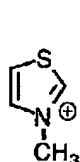
C-12



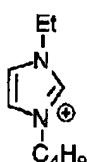
C-13



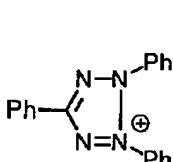
C-14



C-15

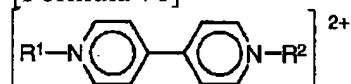


C-16



[0153]

[Formula 71]



[0154]

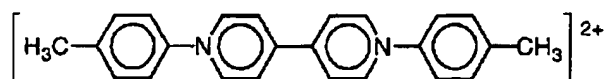
[Table 14]

Table 14 ----- number R1 R2 ----- C-17 CH3 CH3 C-18 C two H5 C two H5 C-19 n-C3 H7 n-C three H7 C-20 n-C4 H9 n-C4H9 C-21 iso-C four H9 iso-C four H9 C-22 n-C six H13 n-C6 H13 C-23CH2 Ph CH2Ph C-24CH2 CH=CHCH3 CH2 CH=CHCH3 C-25 CH=CH2 CH=CH2 C-26 CH2 CN CH2 CN C-27 CH2COOEt CH2 COOEt C-28 CH2 CH2 OH CH2 CH2 OH C-29CH2 CH2 OEt CH2 CH2 OEt C-30 CH3 n-C four H9 C-31 CH3 CH2 Ph C-32 CH2 COCH3 CH2 COCH3 C-33 CH2 CONH2 CH2 CONH2 C-34 CH2 CF3 CH2 CF3 C-35 Ph Ph -----

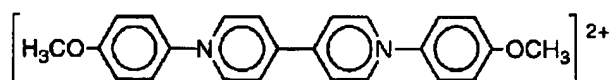
[0155]

[Formula 72]

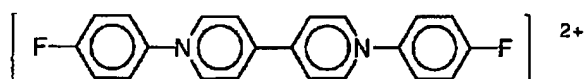
C-36



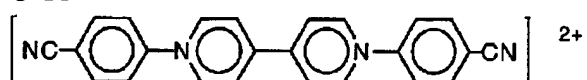
C-37



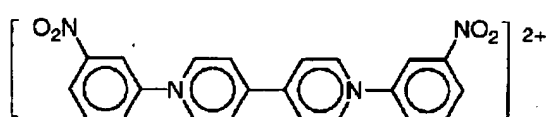
C-38



C-39



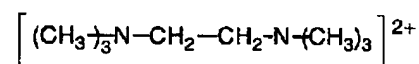
C-40



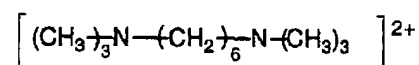
[0156]

[Formula 73]

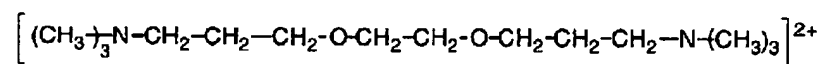
C-41



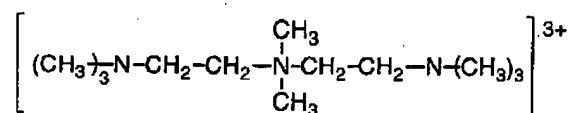
C-42



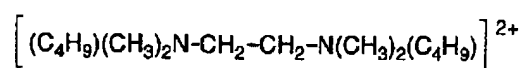
C-43



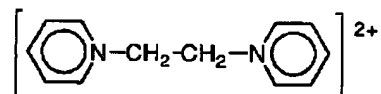
C-44



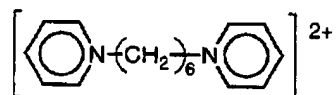
C-45



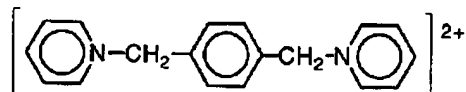
C-46



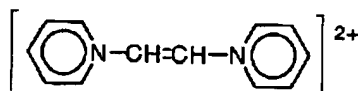
C-47



C-48



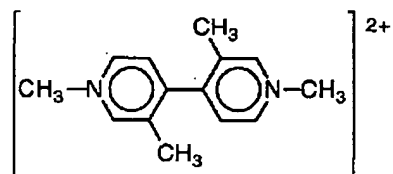
C-49



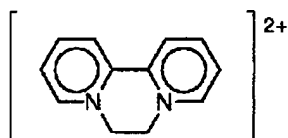
[0157]

[Formula 74]

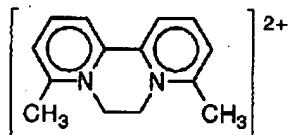
C-50



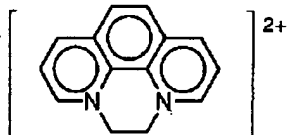
C-51



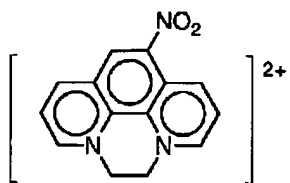
C-52



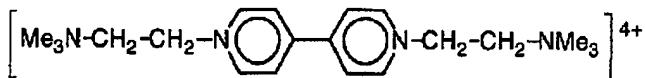
C-53



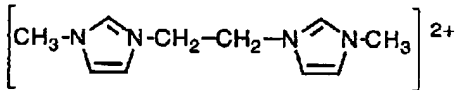
C-54



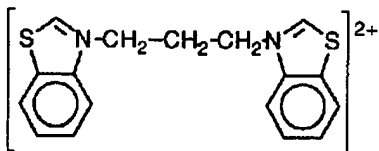
C-55



C-56



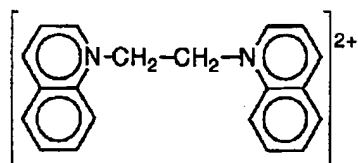
C-57



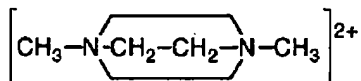
[0158]

[Formula 75]

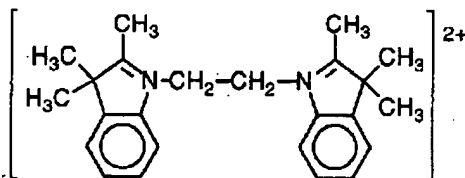
C-58



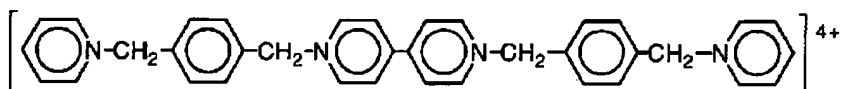
C-59



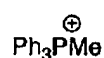
C-60



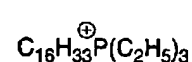
C-61



C-62



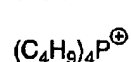
C-63



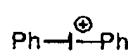
C-64



C-65



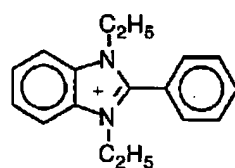
C-66



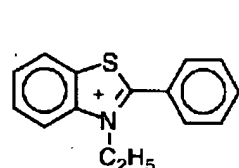
C-67



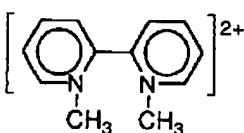
C-68



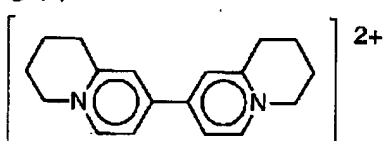
C-69



C-70



C-71

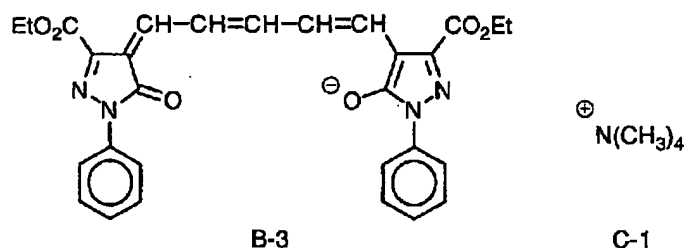


[0159] The desirable concrete example of a compound of the coloring matter expressed with a general formula (II-1) or (II-2) the coloring matter expressed is shown in the following table 1 (the 1 and 2). In Table 1, the example of a compound comes to combine the anion section and the cation section. For example, the example of compound No.1 and No.5 is given and explained below. The example of a compound shown by the compound No.1[anion section (B-3) / cation section (C-1)] and the example of a compound shown by the compound No.5[anion section (B-3) / cation section (C-22)] are shown by the following formula, respectively.

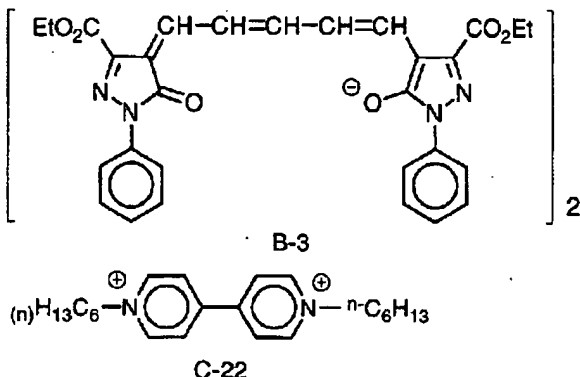
[0160]

[Formula 76]

(化合物No.1)



(化合物No.5)



In addition, it is semantics with the same said of the example of a compound after compound No.2-No.4 and compound No.6.

[0161]

[Table 15]

Table 15 (the 1)

----- Coloring matter Coloring matter Number Anion section Cation section
 Number Anion section Cation section ----- 1 B- 3 C- 1 2 B- 3 C- 2 3 B- 3 C- 8
 4 B- 3 C-17 5 B- 3C-22 6 B- 3 C-41 7 B-3 C-46 8 B- 3 C-51 9 B- 3 C-53 10 B- 6 C- 1 11 B- 6 C- 3 12
 B- 6 C- 8 13 B-6 C-17 14 B- 6 C-22 15 B- 6 C-41 16 B- 6 C-46 17 B- 6 C-51 18 B- 6 C-53 19 B-9 C-51
 20 B-11 C-51 21 B-20 C- 1 22 B-20 C- 3 23 B-20 C- 8 24 B-20 C-17 25 B-20 C-22 26 B-20 C-41 27 B-
 20 C-46 28 B-20 C-51 29 B-20 C-53 30 B-21 C-51 ----- [0162]

[Table 16]

Table 15 (the 2)

----- Coloring matter Coloring matter Number Anion section Cation section
 Number Anion section Cation section ----- 31 B-25 C-51 32 B-27 C-51 33 B-
 40 C- 1 34 B-40 C- 8 35 B-40 C-51 36 B-40 C-53 37 B-41 C-20 38 B-41 C-51 39 B-41 C-53 40 B-42 C-
 51 41 B-53 C- 3 42 B-53 C- 8 43 B-53 C-17 44 B-53 C-22 45 B-53 C-51 46 B-55 C-51 47 B-61 C-22 48
 B-61 C-51 49 B-61 C-53 50 B-62 C-51 51 B-64 C-51 52 B-66 C- 1 53 B-66 C- 3 54 B-66 C- 8 55 B-66
 C-17 56 B-66 C-22 57 B-66 C-41 58 B-66 C-46 59 B-66 C-51 60 B-66 C-53 -----
 --- [0163]

[Table 17]

Table 15 (the 3)

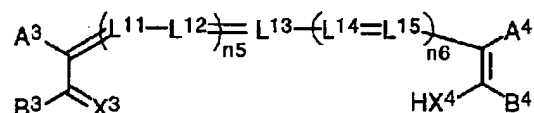
----- Coloring matter Coloring matter Number Anion section Cation section
 Number Anion section Cation section ----- 61 B-70 C- 3 62 B-70 C- 8 63 B-70
 C-35 64 B-70 C-51 65 B-70 C-53 66 B-71 C-30 67 B-71 C-51 68 B-75 C-22 69 B-76 C-22 70 B-82 C-3
 71 B-82 C-22 72 B-82 C-30 73 B-82 C-51 74 B-87 C-3 75 B-87 C-22 76 B-87 C-30 77 B-87 C-51 78
 B-92 C-51 79 B-94 C-51 80 B-95 C-22 81 B-95 C-51 82 B-97 C-22 83 B-98 C-22 84 B-101 C-22 85 B-
 101 C-29 86 B-102 C-41 87 B-102 C-46 88 B-110 C-51 89 B-121 C-51 90 B-129 C-51 91 B-133 C-51
 92 B-152 C-51 93 B-158 C-51 94 B-115 C-22 ----- [0164] The coloring
 matter with onium ion expressed with the general formula (II-1) and general formula (II-2) concerning

this invention the alkali-metal salt (an example --) of the coloring matter expressed with a following general formula (V-1) and a following general formula (V-2) Salt compounds, such as ammonium salt (NH_4^+ salt), such as Li salt, Na salt, and K salt, or triethyl ammonium salt ($\text{Et}_3 \text{NH}^+$ salt), It is easily compoundable with water with the onium salt expressed with the following general formula (VI), or the salt exchange reaction in an organic solvent (a methanol, ethanol, isopropanol, dimethylformamide, etc.).

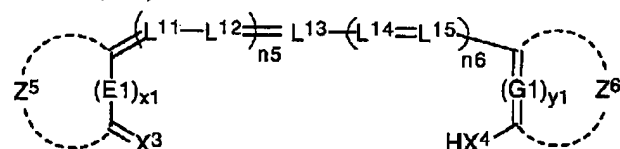
[0165]

[Formula 77]

一般式(V-1)



一般式(V-2)



[0166] The inside of a formula, A3, A4, and B3 And B4 A1 in the general formula (II-1) or general formula (II-2) mentioned above, respectively It is synonymous. Moreover, Z5 And Z6, L11, L12, L13 and L14, and L15 and X3 And X4, In each of E1, G1, n5 and n6, and x1 and y1, it is synonymous with ***** of Z3 in the general formula (II-1) or general formula (II-2) mentioned above, respectively, L6, X1, E, n3, and x similarly.

General formula (VI): Xr^- expresses an anion among MK^+ and a k/rXr^- -type, and r expresses one or more (preferably 1-4, still more preferably 1-2) integers. As an anion, they are halide ion (Cl^- , Br^- , and I^-), sulfonate ion ($\text{CH}_3 \text{SO}_3^-$, p-toluene sulfonate ion, naphthalene -1, 5-disulfo NATO ion), ClO_4^- , BF_4^- , and PF_6^- , for example. - It can mention.

[0167] In addition, the coloring matter expressed with a general formula (V-1) and a general formula (V-2) is compoundable with a condensation reaction with the source of methine for introducing a methine group or the Pori methine group into the activity methylene compounds (the example, the pyrazolone, the thiobarbituric acid, the barbituric acid, the indanediones, hydroxy phenalene-on, etc.) and methine dye which generally correspond. The detail about this kind of compound JP,39-22069,B, 43-3504, 52-38056, 54-38129, 55-10059, 58-35544, JP,49-99620,A, 52-92716, 59-16834, 63-316853, and 64-40827 each official report, and each specification of Japanese Patent Application No. No. 276829 [eight to], and 9-76487 and a list -- the British patent No. 1133986 and U.S. Pat. No. 3247127 - - said -- No. 4042397 -- said -- No. 4181225 -- said -- No. 5213956 -- and -- said -- each specification of No. 5260179 can be referred to. concrete -- installation of a TORIMECHIN chain -- a trimethoxy propene, 1, 1 and 3, 3-tetramethoxy propane, or a malonaldehyde JIANIRU hydrochloride (or these derivatives) -- moreover, a guru TAKON aldehyde JIANIRU hydrochloride or 1-(2,4-dinitrophenyl)-pyridinium chloride (or these derivatives) is used for installation of a pentamethine chain, respectively.

[0168] The coloring matter shown by the coloring matter shown by the above-mentioned general formula (II-1) concerning this invention or the general formula (II-2) may be used independently, respectively, or may use two or more sorts together. Moreover, you may use combining the coloring matter shown by the general formula (II-1), and the coloring matter shown by the general formula (II-2). the mixing ratio of the coloring matter expressed with said general formula (I), and the coloring matter expressed with the coloring matter or the general formula (II-2) shown by said general formula (II-1) -- it is desirable still more desirable that the coloring matter expressed with the coloring matter or the general formula (II-2) shown by the general formula (II-1) to the coloring matter 1 weight section expressed with a general formula (I) is the 0.01 - 100 weight section, and a rate is 0.1 - 10 weight section.

[0169] In this invention, coloring matter other than the coloring matter expressed with said general formula (I) and the coloring matter expressed with the coloring matter or the general formula (II-2) shown by said general formula (II-1) may be further used together. As these coloring matter, merocyanine system coloring matter, phthalocyanine system coloring matter, pyrylium system coloring matter, SUKUARIUMU system coloring matter, AZURENIUMU system coloring matter, naphthoquinone system coloring matter, anthraquinone system coloring matter, indophenol system coloring matter, India aniline system coloring matter, an aminium system and gene MONIUMU system coloring matter, pyran system coloring matter, etc. can be mentioned, for example.

[0170] It comes on a substrate to prepare the recording layer in which the optical information record medium of this invention contains the coloring matter expressed with said general formula (I), and the coloring matter expressed with the coloring matter or the general formula (II-2) expressed with said general formula (II-1). The optical information record medium of this invention can be constituted as the so-called CD-R type of optical information record medium, or an optical information record medium of a DVD-R mold. When it constitutes as an optical information record medium of a CD-R mold, it is desirable to consider as the configuration which prepared the recording layer which contained the coloring matter concerning this invention in the disc-like transparence substrate with which the pre groove whose track pitch is 1.4-1.6 micrometers was formed, and whose thickness is 1.2mm. Moreover, when it constitutes as an optical information record medium of a DVD-R mold, it is desirable to consider as the configuration which prepared the recording layer which contained the coloring matter concerning this invention in the disc-like transparence substrate with which the pre groove whose track pitch is 0.6-0.9 micrometers was formed, and whose thickness is 0.6mm. Also in the optical information record medium of which the above-mentioned gestalt, it is desirable that the reflecting layer is further prepared on a recording layer, and it is desirable that the protective layer is further prepared on a reflecting layer.

[0171] As for the optical information record medium of the above-mentioned DVD-R mold, it is specifically desirable to consist of the following two gestalten.

(1) The coloring matter which is applied to this invention on the near front face in which this pre groove of the disc-like transparence substrate whose thickness is $0.6^{**}0.1\text{mm}$ in which the pre groove whose track pitch is 0.6-0.9 micrometers was formed is prepared and which is expressed with a general formula (I), The optical information record medium which joins and becomes so that each recording layer may serve as the inside in the layered product of two sheets to which it comes to prepare the recording layer containing the coloring matter concerning this invention expressed with a general formula (II-1), or (II-2) the coloring matter expressed.

(2) The coloring matter which is applied to this invention on the near front face in which this pre groove of the disc-like transparence substrate whose thickness is $0.6^{**}0.1\text{mm}$ in which the pre groove whose track pitch is 0.6-0.9 micrometers was formed is prepared and which is expressed with a general formula (I), the layered product to which it comes to prepare the recording layer containing the coloring matter concerning this invention expressed with a general formula (II-1), or (II-2) the coloring matter expressed, the substrate of this layered product, and abbreviation -- the optical information record medium which joins and becomes about the same disc-like transparence substrate of a diameter so that each recording layer may serve as the inside. In addition, also in the optical information record medium of the above-mentioned gestalt, it is desirable that the reflecting layer is further prepared on a recording layer, and it is desirable that the protective layer (layer formed by adhesives) is further prepared on a reflecting layer.

[0172] The manufacture approach of the optical information record medium of this invention is explained. The optical information record medium of the CD-R mold of this invention can be manufactured by approach which is described below. In addition, fundamentally also in the optical information record medium of a DVD-R mold, it can manufacture by the same approach as a CD-R mold. Below, it explains focusing on the manufacture approach of the optical information record medium of a CD-R mold. A substrate can be chosen as arbitration from various kinds of ingredients used as a substrate of the conventional optical information record medium. As a substrate ingredient,

vinyl chloride system resin; epoxy resin; amorphous polyolefine, polyester, etc., such as acrylic resin; polyvinyl chlorides, such as glass; polycarbonate; polymethylmethacrylate, and a vinyl chloride copolymer, can be mentioned, and they may be used together by request, for example. In the above-mentioned ingredient, points, such as moisture resistance, dimensional stability, and a price, to a polycarbonate is desirable. Although the ingredient with which a laser beam may penetrate these ingredients is chosen, permeability is 70 - 100% preferably. With the transparence substrate whose diameter thickness is 120mm in a CD-R mold, and a DVD-R mold, the transparence substrate whose diameter 120mm or thickness is [thickness] 80mm in 0.6mm at 0.6mm for a diameter is used by 1.2mm, respectively.

[0173] Undercoat may be prepared in the near substrate front face in which a recording layer is prepared for the purpose, such as an improvement of smoothness, improvement in adhesive strength, and deterioration prevention of a recording layer. As an ingredient of undercoat, for example, polymethylmethacrylate, an acrylic acid and a methacrylic-acid copolymer, A styrene maleic anhydride copolymer, polyvinyl alcohol, N-methylol acrylamide, A styrene vinyltoluene copolymer, Krol sulfonation polyethylene, A nitrocellulose, a polyvinyl chloride, chlorinated polyolefins, polyester, Surface treatment agents, such as high polymer [such as polyimide vinyl acetate and a vinyl chloride copolymer, an ethylene-vinylacetate copolymer, polyethylene, polypropylene, and a polycarbonate,]; and a silane coupling agent, can be raised. Undercoat can be formed by applying this coating liquid to a substrate front face by the applying methods, such as a spin coat, a DIP coat, and an extrusion coat, after dissolving or distributing the above-mentioned matter to a suitable solvent and preparing coating liquid. Generally the thickness of undercoat is in the range of 0.005-20 micrometers, and the range of it is 0.01-10 micrometers preferably.

[0174] Moreover, it is desirable that the irregularity (pre groove) showing information, such as a slot for tracking or an address signal, is formed on a substrate (or undercoat). As for this pre groove, it is desirable to form resin ingredients, such as a polycarbonate, on a direct substrate, injection molding or in case extrusion molding is carried out. In addition, a pre groove is formed so that it may become a predetermined track pitch according to a CD-R mold or a DVD-R mold. Moreover, formation of a pre groove may be performed by being prepared in a pre groove layer. As an ingredient of a pre groove layer, the mixture of a kind of monomer (or oligomer) and a photopolymerization initiator can be used at least among the monoester of an acrylic acid, diester, triester, and tetra-ester. After formation of a pre groove layer applies the mixed liquor which consists of above-mentioned acrylic ester and an above-mentioned polymerization initiator on the matrix (stamper) first made by the precision and carries a substrate on this coating liquid layer further, for example, it stiffens a spreading layer and makes a substrate and a spreading layer fix by irradiating ultraviolet rays through a substrate or a matrix. Subsequently, a substrate can be obtained by exfoliating from a matrix. Generally the thickness of a pre groove layer is in the range of 0.05-100 micrometers, and the range of it is 0.1-50 micrometers preferably.

[0175] As for the depth of a pre groove, it is desirable that it is in the range of 300-2000Å, and, as for the half-value width, it is desirable that it is in the range of 0.2-0.9 micrometers. Moreover, sensibility can be raised without reducing most reflection factors by making the depth of a pre groove layer into the range of 1500-2000Å, and it is especially desirable. Therefore, the optical disk by which such formation was carried out is recordable [low laser power] from having high sensibility, and becomes usable [cheap semiconductor laser] by this, or can prolong the use life of semiconductor laser.

[0176] The recording layer containing the coloring matter concerning this invention expressed with said general formula (I) and the coloring matter expressed with the coloring matter or the general formula (II-2) expressed with said general formula (II-1) is prepared in the front face (on [when the pre groove is formed] the front face) on a substrate (or undercoat). In addition, in a recording layer, in order to raise lightfastness, the various compounds known as a singlet oxygen quencher can be contained. The example of a singlet oxygen quencher is already indicated by publications, such as a well-known patent specification. For example, JP,58-175693,A, 59-81194, 60-18387, 60-19586, 60-19587, 60-35054, 60-36190, 60-36191, 60-44554, 60-44555, 60-44389, 60-44390, 60-54892, 60-47069, 63-209995, JP,4-

25492,A, JP,1-38680,B, 6-26028, German JP,350399,B, and the Chemical Society of Japan (the number for October, 1992 the 1141st page) can be mentioned.

[0177] Formation of a recording layer can be performed by drying, after dissolving a quencher, a binder, etc. in a solvent by request further, preparing coating liquid, applying this coating liquid subsequently to a substrate front face and forming a paint film, the coloring matter expressed with the aforementioned general formula (I) concerning this invention, the coloring matter expressed with the coloring matter or the general formula (II-2) expressed with said general formula (II-1), and. As a solvent of the coating liquid for record stratification, ester; methyl ethyl ketones, such as butyl acetate and a cellosolve acetate, Ketones, such as a cyclohexanone and methyl isobutyl ketone; Dichloromethane, Hydrocarbons [, such as chlorinated-hydrocarbon; dimethylformamide /, such as an amide; cyclohexane], such as 1,2-dichloroethane and chloroform; A tetrahydrofuran, The ether, such as ethyl ether and dioxane; Ethanol, n-propanol, Fluorine system solvents, such as alcoholic;2, such as isopropanol, n-butanol, and diacetone alcohol, 2 and 3, and 3-tetra-FURORO propanol; Ethylene glycol monomethyl ether, Glycol ether, such as the ECHIRENN glycol monoethyl ether and the PUROIPIRENN glycol monomethyl ether, can be mentioned. the above-mentioned solvent is independent in consideration of the solubility of the compound to be used -- or two or more sorts can be combined and it can use. In coating liquid, you may add [for the purpose of various kinds of additives such as an antioxidant, UV absorbent, a plasticizer, and lubrication goods,] further.

[0178] When using a binder, as an example of a binder For example, natural organic polymeric-material; and polyethylene, such as gelatin, a cellulosic, a dextran, rosin, and rubber, Hydrocarbon system resin, such as polypropylene, polystyrene, and a polyisobutylene; A polyvinyl chloride, Vinyl system resin, such as a polyvinylidene chloride and a polyvinyl chloride polyvinyl acetate copolymer; Polymethylacrylate, Acrylic resin, such as a polymethyl methacrylate; synthetic organic macromolecules, such as an initial condensate of thermosetting resin, such as polyvinyl alcohol, chlorinated polyethylene, an epoxy resin, butyral resin, a rubber derivative, and phenol-formaldehyde resin, can be mentioned. When using a binder together as an ingredient of a recording layer, generally the amount of the binder used is below 10 weight sections to the coloring matter 1 weight section, and is below 5 weight sections preferably. Thus, generally the concentration of the coating liquid prepared is in 0.01 - 10% of the weight of the range, and is in 0.1 - 5% of the weight of the range preferably.

[0179] As the method of application, a spray method, a spin coat method, a dip method, the roll coat method, the blade coat method, the doctor roll method, screen printing, etc. can be mentioned. A monolayer or multistory are sufficient as a recording layer. Generally the thickness of a recording layer is in the range of 20-500nm, and is in the range of 50-300nm preferably. Moreover, the recording layer may be prepared not only in one side of a substrate but in both sides.

[0180] On the above-mentioned recording layer, a light reflex layer is prepared for the purpose of improvement in the reflection factor at the time of informational playback. The light reflex nature matter which is the ingredient of a light reflex layer is matter with the high reflection factor to a laser beam. As the example Mg, Se, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Metals, such as W, Mn, Re, Fe, Co, nickel, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, aluminum, Ga, In, Si, germanium, Te, Pb, Po, Sn, and Bi, semimetal, and stainless steel can be mentioned. Things desirable [among these] are Cr, nickel, Pt, Cu, Ag, Au, aluminum, and stainless steel. These matter may be used independently, or is two or more sorts of combination, or may be used as an alloy. A light reflex layer can form for example, the above-mentioned reflexivity matter on a recording layer vacuum evaporatio, sputtering, or by carrying out ion plating. Generally the thickness of a light reflex layer is in the range of 10-300nm, and the range of it is 50-200nm preferably.

[0181] It is desirable that the protective layer is prepared on a light reflex layer in order to protect a recording layer etc. physically and chemically. This protective layer may be prepared in order to raise damage resistance and moisture resistance also to the side in which the recording layer of a base is not prepared. as the ingredient used for a protective layer -- SiO, SiO₂, MgF₂, SnO₂, and Si₃N₄ etc. -- organic substances, such as mineral matter, thermoplastics, thermosetting resin, and UV hardenability resin, can be mentioned. A protective layer can form the film obtained with the extrusion of plastics by

laminating a glue line on a reflecting layer and/or a substrate. Or it may be prepared by approaches, such as vacuum deposition, sputtering, and spreading. Moreover, in the case of thermoplastics and thermosetting resin, after dissolving in these suitable solvents and preparing coating liquid, this coating liquid can be applied and it can form also by drying. In the case of UV hardenability resin, without using a solvent, after dissolving in a suitable solvent and preparing coating liquid, this coating liquid can be applied, and it can form also by irradiating UV light and stiffening it. In these coating liquid, you may add [for the purpose of various additives, such as an antistatic agent, an antioxidant, and UV absorbent,] further. Generally the thickness of a protective layer is in the range of 0.1-100 micrometers. [0182] Although the optical information record medium of this invention may be a veneer which consists of a configuration mentioned above, it can also manufacture a lamination type record medium by joining two substrates which have the above-mentioned configuration further using facing each other, adhesives, etc. so that a recording layer may serve as the inside. Or an Ayr sandwiches type record medium can be manufactured by joining to at least one side through a ring-like inside spacer and a ring-like outside spacer again using the substrate which has the above-mentioned configuration among two disc-like substrates. The optical information record medium of a CD-R mold can be manufactured by the above approaches. Moreover, the optical information record medium of a DVD-R mold with two recording layers can be manufactured by sticking with adhesives the layered product of two sheets which was manufactured as mentioned above and which prepared the protective layer by the recording layer, the reflecting layer, and request on the substrate so that each recording layer may serve as the inside. moreover, the layered product obtained as mentioned above, the substrate of this layered product, and abbreviation -- the optical information record medium of the DVD-R mold which has a recording layer only in one side can be manufactured by sticking the disc-like protective group plate of the same diameter with adhesives so that a recording layer may serve as the inside.

[0183] The information record approach of this invention is performed as follows, using the above-mentioned optical information record medium. The light for record of semiconductor laser light etc. is irradiated [while rotating an optical information record medium with a constant linear velocity (it is 1.2-1.4m/second 1X in CD format), or a constant angular velocity, or] from a substrate side, making it rotate at the high speed of 4 moreX or more. It is thought that a cavity is formed in the interface of a recording layer and a reflecting layer (formation of a cavity is formed with deformation of a recording layer or a reflecting layer or deformation of both layers), or a substrate carries out padding deformation by the exposure of this light, or information is recorded when a refractive index changes with change of discoloration and a meeting condition etc. to a recording layer. The semi-conductor laser beam which has the wavelength of the range of 500nm - 850nm as a record light is used. The wavelength of this laser beam is 500nm or more and 800nm or less preferably. And as for the wavelength of the laser beam suitable for CD-R, it is desirable that it is in the range of 750-850nm (still more preferably 770-795nm, especially 775-790nm). Or as for the wavelength of the laser beam suitable for DVD-R, it is desirable that it is in the range of 600-700nm (still more preferably 620-680nm, especially 630-645nm). In addition, the optical information record medium of this invention is recordable by record power 10mW or less. Playback of the information recorded as mentioned above irradiates semiconductor laser light with the same wavelength as the time of record from a substrate side, rotating an optical information record medium at the same constant linear velocity as the above, or high speed 4 moreX or more, and can be performed by detecting the reflected light.

[0184]

[Example] Below, the example and the example of a comparison of this invention are indicated.

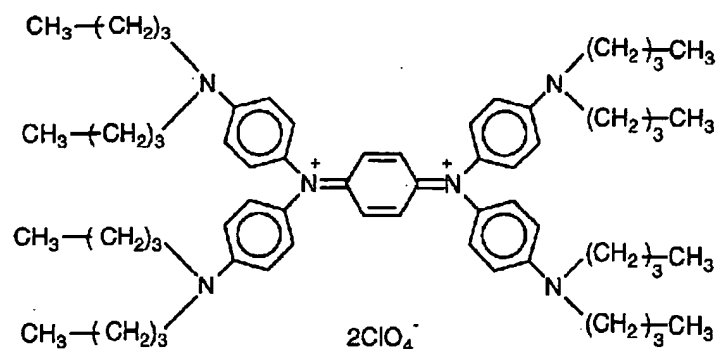
[0185] [Examples 1-8] and the [examples 1-2 of a comparison]

As shown in the following table 18, the coating liquid for record stratification was prepared combining the coloring matter expressed with said general formula (I) concerning this invention and the coloring matter expressed with a general formula (II-1), or (II-2) the coloring matter expressed. In addition, the coloring matter number shown in Table 18 corresponds to the number of the example of the coloring matter expressed with said general formula (I), respectively and the coloring matter expressed with a general formula (II-1), or (II-2) the coloring matter expressed.

[0186]

[Formula 78]

光退色防止剤(A)



[0187] The above-mentioned coating liquid was prepared by dissolving the photofading inhibitor (A) shown by the above-mentioned formula of the amount equivalent to 10% of the weight of the total weight of the coloring matter expressed with the general formula (II-1) of the amount equivalent to the coloring matter expressed with said general formula (I) concerning this invention, and 10% of the weight of its weight or (II-2) the coloring matter expressed, and these coloring matter in 2, 2, 3, and 3-tetrafluoro propanol. The concentration of the coloring matter in the obtained coating liquid was 2.5 % of the weight. This coating liquid was applied to the field in which that pre groove of the polycarbonate substrate (diameter: 120mm, thickness:1.2mm) by which the spiral pre groove (1.6 micrometers, pre groove width of face: track pitch : 0.4 micrometers, the pre groove depth : 0.17 micrometers) was formed in the front face with injection molding was prepared with the spin coat, and the recording layer was formed. Record layer thickness was about 200nm within the pre groove.

[0188] Next, on the recording layer, the spatter of the Au was carried out and the light reflex layer which consists of Au with a thickness of about 100nm was formed. Furthermore, on the light reflex layer, UV hardenability resin (the UV curing agent 3070, Three Bond Co., Ltd. make) was applied, ultraviolet rays were irradiated, and the protective layer of 3 micrometers of thickness was formed. The optical information record medium (the following, sample) of the CD-R mold which follows this invention according to the above process was obtained.

[0189] The record machine OMT 2000 (/record light by the pass stick company: semiconductor laser light with a wavelength of 780nm) was used for the [evaluation as optical information record medium] sample, and the EFM signal of 3T and 11T was recorded on it by 4X. And the modulation factor and jitter in the optimal record power were measured. The obtained evaluation result is shown in Table 18.

[0190]

[Table 18]

table 18----- General formula General formula (II-1) Record power (I) or (II-2)

-- It can set to 7mW. Jitter (ns)

Coloring matter number Coloring matter number Modulation factor (%) 3T 11T -----

----- Example 1 I- 1 5 67 8.2 8.5 Example 2 I- 1 8 68 8.1 8.4 Example 3 I- 1 69 68 8.0 8.4 Example 4 I-

1 82 66 8.3 8.5 examples 5 I- 55 67 8.2 8.5 Example 6 I- 5 71 70 7.27.4 Example 7 I-12 94 68 8.0 8.0

Example 8 I-13 5 67 8.2 8.5 ----- Example 1 of a comparison I-5 -60 10.2 11.0

Example 2 of a comparison I-12 -6211.0 11.5 ----- [0191] In the case of the

sample concerning this invention with the recording layer which contains the coloring matter expressed with a general formula (I), and the coloring matter expressed with the coloring matter or the general formula (II-2) expressed with a general formula (II-1) from the result of the above-mentioned table 18 (examples 1-8) It compares with the case (examples 1-2 of a comparison) of the sample with the recording layer only containing the coloring matter expressed with a general formula (I) for a comparison. a high modulation factor -- and since the low jitter value is shown, record sensibility is high, a signal has few errors also in the fast mode which is 4X, therefore it is clear that the sample's of

this invention it is suitable for high-speed record.

[0192] [Examples 9-11] and the [example 3 of a comparison]

As shown in the following table 19, the coating liquid for record stratification was prepared combining the coloring matter expressed with said general formula (I) concerning this invention and the coloring matter expressed with a general formula (II-1), or (II-2) the coloring matter expressed. In addition, the coloring matter number shown in Table 19 corresponds to the number of the example of the coloring matter expressed with said general formula (I), respectively and the coloring matter expressed with a general formula (II-1), or (II-2) the coloring matter expressed. The above-mentioned coating liquid was prepared by dissolving the photofading inhibitor (A) used with the above of the amount equivalent to 10% of the weight of the total weight of the coloring matter expressed with the general formula (II-1) of the amount equivalent to the coloring matter expressed with said general formula (I) concerning this invention, and 10% of the weight of its weight or (II-2) the coloring matter expressed, and these coloring matter in 2, 2, 3, and 3-tetrafluoro propanol. The concentration of the coloring matter in the obtained coating liquid was 2.5 % of the weight. This coating liquid was applied to the front face by the side of that pre group of the polycarbonate substrate (diameter: 120mm, thickness:0.6mm) with which the spiral pre groove (0.8 micrometers, pre groove width of face: track pitch : the depth of 0.4 micrometers and a pre groove : 0.15 micrometers) was formed in the front face of injection molding with the spin coat, and the recording layer (thickness (inside of a group): about 200nm) was formed. Subsequently, on the recording layer, the spatter of the Au was carried out, the light reflex layer with a thickness of about 100nm was formed, and the layered product by which the recording layer and the light reflex layer were prepared in this order on the substrate was created. Independently, the transparent polycarbonate substrate (disc-like protective group plate) (diameter: 120mm, thickness:0.6mm) was prepared. And the layered product and disc-like protective group plate which were obtained above were joined using adhesives (Three Bond Co., Ltd. make) so that a recording layer might serve as the inside (thickness: 1.2mm). The optical information record medium of the DVD-R mold which follows this invention according to the above process was obtained.

[0193] [evaluation as an optical information record medium] -- semiconductor laser with a wavelength of 635nm was condensed with the lens of NA0.6 to these samples, the signal was recorded with linear velocity 3.68 m/s and the modulation frequency of 4MHz, the signal was reproduced for laser power by 8mW, and the jitter in the power dependency and the optimal power of a modulation factor was measured. The above evaluation result is shown in Table 19.

[0194]

[Table 19]

| Table 19 | General formula (I) or (II-2) | General formula (II-1) | Record power To the optimal power (I) or (II-2) -- It can set to 8mW. it can set -- a jitter | Coloring matter number | Coloring matter number | Modulation factor (%) (ns) |
|---------------------------|-------------------------------|------------------------|--|------------------------|------------------------|----------------------------|
| Example 9 | I-38 | 35 | 68 | 8 | | |
| Example 10 | I-39 | 75 | 69 | 8 | | |
| Example 11 | I-52 | 84 | 71 | 9 | | |
| Example 3 of a comparison | I-52 | 61 | 12 | | | |

[0195] In the case of the sample concerning this invention with the recording layer which contains the coloring matter expressed with a general formula (I), and the coloring matter expressed with the coloring matter or the general formula (II-2) expressed with a general formula (II-1) from the result of the above-mentioned table 19 (examples 9-11) It compares with the case (example 3 of a comparison) of the sample with the recording layer only containing the coloring matter expressed with a general formula (I) for a comparison. Since the jitter value with it is shown, also in fast mode, a signal has few errors, therefore it is clear that the sample's of this invention it is suitable for high-speed record. [high and record sensibility and] [low since the high modulation factor is shown by low record power]

[0196]

[Effect of the Invention] Even if the optical information record medium of this invention shows high record sensibility and performs high-speed record, there are few errors of a record signal. Therefore, the optical information record medium according to this invention fits high-speed record and high-frequency record.



[Translation done.]